



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM OPTIMALIZACE TERMOIZOLAČNÍCH VLASTNOSTÍ TVRDÝCH POLYURETHANOVÝCH PĚN

STUDY OF OPTIMIZING THERMOINSULATION PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE
FOAMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. FILIP ELIÁŠ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0762/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Filip Eliáš	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Studium optimalizace termoizolačních vlastností tvrdých polyurethanových pěn

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše zaměřená na výrobní technologie a vlastnosti tvrdých PU pěn s důrazem na možnosti zlepšení jejich tepelně-izolačních vlastností.

Laboratorně studovat možnosti zjemnění struktury PU pěn pomocí vhodných aditiv a míchání směsí ultrazvukem.

Vyhodnotit dosažené výsledky, navrhnout další postup výzkumu, posoudit možné využití v provozních podmínkách.

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Filip Eliáš
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá procesy probíhajícími během výroby tvrdých polyurethanových-polyisokyanurátových (PU-PIR) pěn, jejich vlastnostmi a technologií. Jedná se zejména o princip nukleace a stabilizace pěny. Smyslem pochopení těchto zákonitostí je jejich následné využití pro zlepšení tepelně izolačních vlastností materiálu. V experimentální části práce je studován vliv aditiv a ultrazvukového vlnění na vlastnosti tvrdé PU-PIR pěny. Nově bylo zjištěno, že nízkomolekulární sloučeniny s perfluorovaným řetězcem způsobují zmenšení velikosti buněk pěny a její nižší tepelnou vodivost. Zmíněná aditiva působí patrně na principu povrchově aktivních látek, kdy usnadňují nukleaci a stabilizují vznikající zárodky bublin. Pravděpodobně se stávají i součástí napěňovacího média, čímž také snižují tepelnou vodivost. Látky podobného chemického složení mají v PU-PIR pěnách unikátní účinek. Další výzkum by bylo možné zaměřit na levnější způsoby přípravy perfluorovaných sloučenin.

ABSTRACT

The thesis deals with the processes that occur in the course of the manufacturing of rigid polyurethane-polyisocyanurate (PU-PIR) foams, their properties and technology. It deals above all with principles of foam nucleation and stability. The purpose of understanding these principles is their possible use for improving thermo-insulating properties of the material. The experimental part of the thesis studies the influence of additives and ultrasound on the PU-PIR foam properties. It has been found that low molecular weight compounds with perfluorinated chain leads to decreasing foam cell size and its lower thermal conductivity. The additives mentioned act probably on the surfactants principle by facilitating nucleation and stabilizing growing centres of bubbles. They probably form also part of blowing agents mixture inside the foam cells which cause lowering of thermal conductivity as well. Compounds with similar chemical structure have unique influence on the properties of rigid PU-PIR foams. Further research ought to be focused on cheaper modes of producing perfluorinated compounds.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tvrdá polyurethanová pěna, velikost buněk pěny, fluorovaná aditiva, povrchově aktivní látky, ultrazvukové míchání, nukleace a stabilita pěny

KEY WORDS

Rigid polyurethane foam, foam cell size, fluorinated aditives, surfactants, ultrasound mixing, foam nucleation and stability

ELIÁŠ, F. *Studium optimalizace termoizolačních vlastností tvrdých polyurethanových pěn*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 66 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové/bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval panu doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za cenné rady a přátelský přístup během vedení mé diplomové práce. Dále děkuji Ing. Silvestru Figallovi za skvělé nápady a konzultace a Mgr. Zorce Cihlářové a Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za pomoc s analýzou vzorků. Za vstřícnost a ochotu děkuji také zaměstnancům spol. Kingspan a.s. Můj největší dík však patří mé rodině, která mě podporovala během celé doby studia.

OBSAH

Obsah

Abstrakt	3
Klíčová slova	3
Obsah.....	5
1 Úvod	7
2 Cíle práce	8
3 Teoretická část	9
3.1. Základní složky a principy PU-PIR systému.....	9
3.1.1. Isokyanáty.....	9
3.1.2. Polyoly	11
3.1.1. Katalýza.....	12
3.1.2. Nadouvadla a princip napěňování.....	13
3.1.1. Nukleace a nukleační činidla	15
3.1.2. Povrchově aktivní látky.....	18
3.1.3. Tepelná vodivost	23
3.1.1. Tepelná stabilita a hořlavost	29
3.2. Technologie a aplikace PUR-PIR pěn	30
3.2.1. Způsoby výroby a aplikací PU-PIR panelů.....	31
3.2.2. Míchací proces.....	32
3.3. Ultrazvuk.....	33
3.3.1. Princip působení.....	33
3.3.2. Parametry ovlivňující účinek ultrazvuku	34
3.3.3. Ultrazvukové technologie.....	35
3.3.1. Průmyslové aplikace	37
3.3.2. Využití ultrazvuku pro emulzifikaci.....	37
3.3.3. Vliv ultrazvuku na vlastnosti pěnových materiálů.....	37
4 Experimentální část	40
4.1. Úvod do problematiky	40
4.2. Příprava vzorků.....	40
4.2.1. Kelímkové testy	40
4.3. Použité metody analýzy struktury a vlastností PUR pěn.....	41
4.3.1. Infračervená (IR) spektrometrie	41

4.3.2.	Analýza struktury pěny – optická mikroskopie	41
4.3.3.	Měření tepelné vodivosti	42
4.3.1.	Měření velikosti částic v emulzi.....	43
4.4.	Výsledky a diskuze	43
4.4.1.	Analýza mikroskopických snímků vzorku FD	43
4.4.2.	Infračervená spektrometrie pěny s aditivací FD.....	46
4.4.3.	Vliv FD na velikost částic v emulzi hexan-voda.....	48
4.4.4.	Měření tepelné vodivosti pěny s aditivací FD	48
4.4.5.	Vliv vybraných aditiv na vlastnosti pěny	49
4.4.6.	Vliv ultrazvukového míchání na vlastnosti pěny	53
4.5.	Shrnutí výsledků a jejich zhodnocení	55
5	Návrh dalšího postupu	56
6	Závěr	57
	Seznam obrázků	58
	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	61
	Seznam citované literatury.....	62

1 ÚVOD

Tvrdé polyurethanové (PU) pěny jsou výborný tepelně izolační materiál, který se používá především ve stavebnictví, ale i jako izolace potrubí a jiných technologických zařízení. PU pěny vznikají obecně polyadiční reakcí isokyanátu s polyoly za účasti katalyzátorů a dalších aditiv (retardéry hoření, surfaktanty). Jejich napěňování je zapříčiněno expandujícím pentanem. U některých typů pěn dochází k trimerizaci isokyanátu a vzniku isokyanurátové (PIR) struktury, která je stabilnější a chemicky odolnější než klasický polyurethan. Kombinace PU a PIR struktury dodává materiálu žádané vlastnosti. PU-PIR pěny dosahují velmi nízkých hodnot součinitele tepelné vodivosti λ (až $0,018 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Tepelně izolační vlastnosti PU-PIR pěn jsou velmi závislé na jejich struktuře. S velikostí pórů pěny klesá i její tepelná vodivost.

Tato diplomová práce navazuje na poznatky zjištěné z průmyslové praxe a zabývá se studiem možných cest k dalšímu zjemnění pórů PU-PIR pěn z produkce Kingspan a.s. V experimentální části práce je nově ověřena domněnka, že přidání perfluorovaných uhlovodíků do reakční směsi vede ke zjemnění struktury pěny. Vysvětlením je pravděpodobně velmi nízké povrchové napětí perfluorovaných sloučenin, které vede k dokonalejšímu rozmísení pentanu v reakční směsi a jemnější strukturu pěny. Výsledky naznačují, že pro zjemnění struktury pěny je co nejdokonalejší distribuce pentanu v matici polyolu zcela zásadní. Bohužel velmi vysoká cena flurovaných aditiv vylučuje jejich použití v produkci PU-PIR pěn. Další cestou ke zlepšení distribuce pentanu by mohlo být využití ultrazvuku, který se používá v průmyslovém měřítku také k emulzifikaci či dispergaci. Nově bylo této metody využito pro míchání reakční směsi pro výrobu PIR pěny.

2 CÍLE PRÁCE

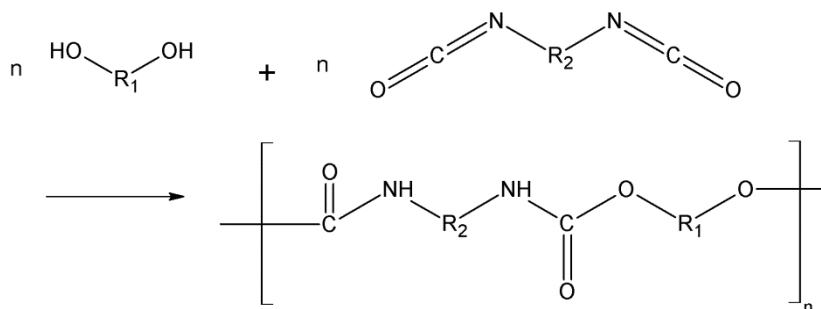
Podnět k tématu a zpracování této diplomové práce vzešel ze zkušeností a vlastního výzkumu společnosti Kingspan a.s. Hlavní motivací výzkumu bylo zlepšení termoizolačních vlastností jejich produktů – sendvičových panelů z polyurethanu resp. polyisokyanurátu. Protože problematika není příliš intenzivně zkoumána, bylo prvním úkolem provést literární rešerši zaměřenou na polyurethanové-polyisokyanurátové (PU-PIR) pěny a možnosti zlepšení jejich tepelně izolačních vlastností. Na základě předchozího výzkumu společnosti Kingspan a.s. bylo známo, že komerčně dostupný dimer perfluoropropanu (FD) má vliv na velikost buněk pěny a snižoval její tepelnou vodivost. Vysoká cena FD však vylučuje jeho použití v produkci izolačních pěn. Prvotním cílem studie bylo odhalit mechanismus účinku této látky a pokusit se nalézt levnější alternativu. Na základě zjištěných poznatků měl být dále studován proces míchání surovin s pomocí ultrazvuku a jeho vliv na strukturu a termoizolační vlastnosti pěny. Závěrem práce mělo být také posouzení současné technologie a možností dalšího zlepšení tepelně izolačních vlastností materiálu.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Základní složky a principy PU-PIR systému

Polyurethany představují skupinu polymerů s různými vlastnostmi i aplikacemi. Vznikají reakcí isokyanátů se sloučeninami obsahující aktivní vodík, nejčastěji s polyoly. Způsob přípravy polyurethanů polyadici objevil již v roce 1937 německý chemik Otto Bayer se svým týmem. V průběhu 20. století nalezly polyurethany velmi široké uplatnění, nejrozšířenějším materiálem na této bázi jsou však PU pěny (1).

Chemie PU pěn je velmi složitá a komplexní odvětví oboru. Reakční směs se skládá z několika základních složek, které se navzájem ovlivňují, a na každé z nich závisí vlastnosti výsledného produktu. PU pěny vznikají reakcí isokyanátů s polyoly (schéma reakce na obrázku 1) a napěňovány jsou buď expanzí fyzikálních nadouvad, nebo reakcí isokyanátu s vodou, při které vzniká oxid uhličitý. V reakčním systému mají svoji úlohu také katalyzátory všech reakcí, povrchově aktivní látky, nukleační činidla a retardéry hoření. Tepelnou vodivost materiálu je možné ovlivnit volbou vstupních surovin (zejména napěňovacího média) a také fyzikálně-chemickými procesy jako je nukleace a stabilizace pěny, které vedou k jemnější struktuře materiálu (2).

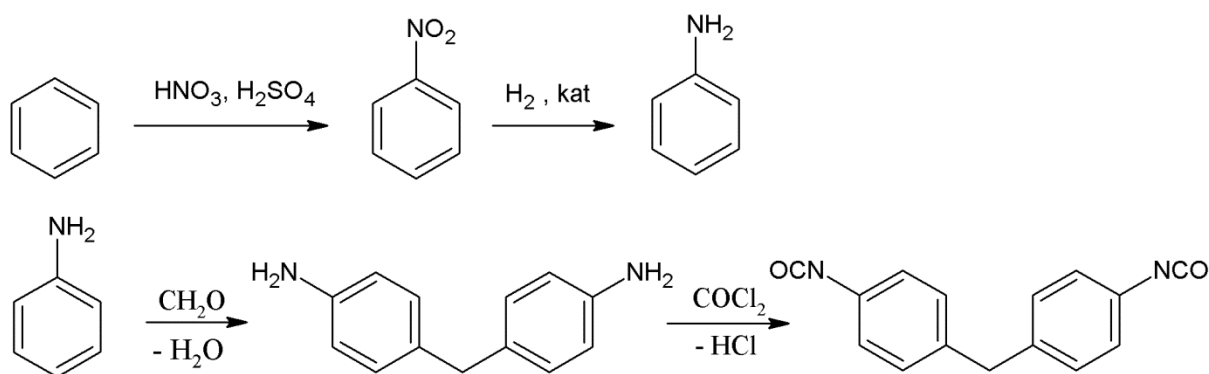


Obrázek 1 :Schéma základní reakce vícefunkčních isokyanátů s polyoly za vzniku polyurethanu

3.1.1. Isokyanáty

Jednou ze základních složek reakčního systému polyurethanů jsou isokyanáty. Isokyanáty obsahují isokyanátovou (-NCO) funkční skupinu a pro polymerační reakci je nutná jejich funkčnost nejméně 2. Pro přípravu polyurethanů jsou vhodné alifatické i aromatické isokyanáty. Celková produkce je však z 95 % založena na aromatických isokyanátech. Alifatické isokyanáty se používají prakticky pouze ve výrobě polyurethanových barviv a elastomerů. Polyurethanové pěny jsou založeny výhradně na isokyanátech aromatických. Nejvíce využívanými isokyanáty jsou isomery toluendiisokyanátu (TDI) a methyldifenyl-diisokyanátu (MDI) (3). Obecně platí, že pro měkké polyurethanové pěny se používá TDI a pro tvrdé PU pěny MDI (3).

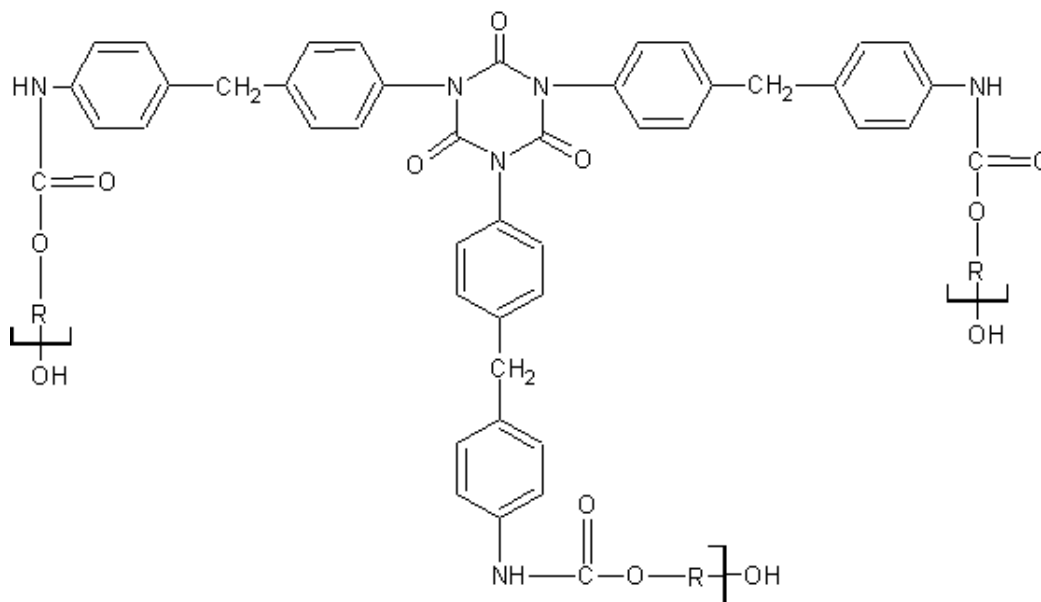
MDI se vyrábí fosgenací 2,4-, 2,2'- a 4,4'-diamino-difenylmethanu – produktu kondenzace anilinu s formaldehydem (obrázek 2). MDI pro tvrdé polyurethanové pěny se většinou nevyrábí v čisté formě, ale jako směs izomerů a oligomerů o více benzenových jádrech. Střední funkčnost směsi se pohybuje v rozmezí 2,1 – 3 a významně ovlivňuje vlastnosti pěny (3).



Obrázek 2: Schéma výroby MDI. Anilin připravený z benzenu přes nitrotoluen kondenzuje na 4,4'-diamino-difenylmethan a následnou kondenzací je připraveno MDI (3)

3.1.1.1. Trimerizace isokyanátů

Z důvodu zvýšení tepelné odolnosti a snížení hořlavosti polyurethanových materiálů se často využívá trimerizace isokyanátu (zejména MDI) na cyklický produkt – isokyanurát (obrázek 3). K trimerizaci dochází při nadbytku isokyanátu oproti polyolu za přítomnosti bazických katalyzátorů. Isokyanurátová struktura neobsahuje odštěpitelný vodík, což má za důsledek větší stabilitu a odolnost materiálu (4) (5). Oproti stabilitě polyurethanové vazby (stabilní při cca 200 °C) může být isokyanurátová stabilní až při 350 °C (6). Na druhé straně má obsah isokyanurátových cyklů za následek drobnost a křehkost pěny. Struktura pěny je proto vždy částečně isokyanurátová a částečně polyurethanová. Obsahem isokyanurátové struktury se dají ovlivnit parametry výsledného materiálu. PU-PIR pěny jsou obvykle založené na polyesterových polyolech. Využití polyesterových polyolů má výhody z hlediska hořlavosti, protože polyetherové polyoly snadněji podléhají oxidativnímu štěpení (4).



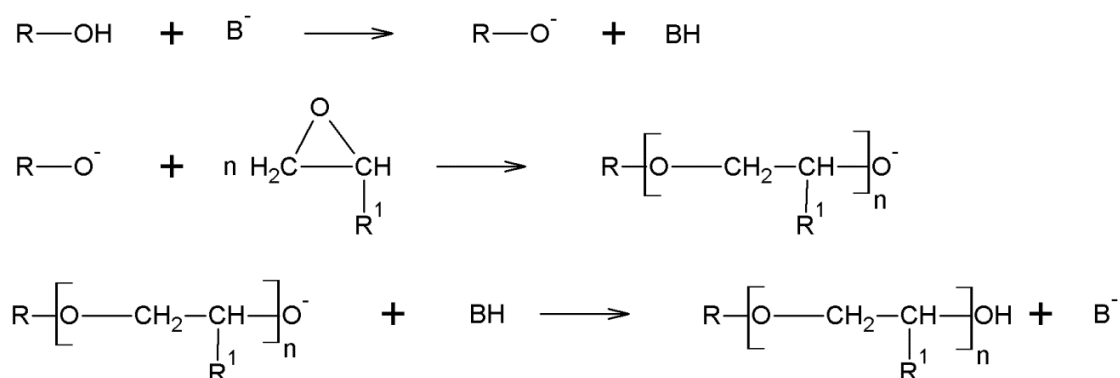
Obrázek 3: Zjednodušené schéma isokyanurátové struktury (R je zbytek polyolu) (4)

3.1.2. Polyoly

Polyurethany vznikají reakcí isokyanátů s látkami obsahující hydroxylovou (-OH) funkční skupinu. V případě polyurethanových pěn jsou to téměř výhradně tzv. polyesterové nebo polyetherové polyoly se dvěma a více hydroxylovými skupinami (3).

3.1.2.1. Polyetherové polyoly

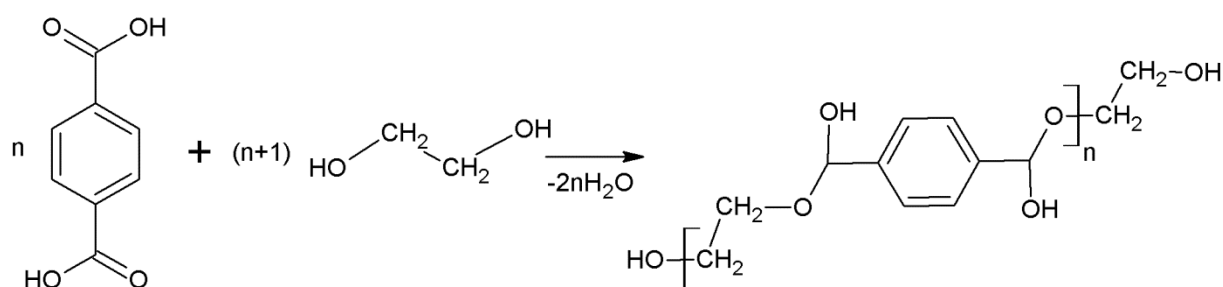
Výroba polyetherových polyolů probíhá polyadicí epoxidu (např. propylenoxid) na nízkomolekulární vícefunkční alkoholy. Schéma reakce je uvedeno na obrázku 4. Uvedená výroba umožňuje připravit polyetherové polyoly s různými vlastnostmi (viskozita, délka řetězce, funkčnost, reaktivita apod.) a lze jimi tedy jednoduše ovlivňovat i vlastnosti PU pěn. PU pěny připravené z polyetherových polyolů jsou hydrolyticky stabilnější, ale méně odolné proti oxidaci. Velmi často se pěny založené na polyetherových polyolech napěňují oxidem uhličitým vzniklým reakcí isokyanátu s vodou. V současné době se tento PU reakční systém využívá hlavně v produkci měkkých pěn. Moderní PU-PIR systémy jsou většinou založené na polyolech polyesterových. Důvodem je především nižší tepelná vodivost, stabilita, nižší hořlavost a lepší mechanické vlastnosti pěn připravených z polyesterových polyolů ve srovnání s těmi připravenými z polyolů polyetherových (1) (2) (3) (7) (8) (9).



Obrázek 4: Schéma výroby polyetherových polyolů (3)

3.1.2.2. Polyesterové polyoly

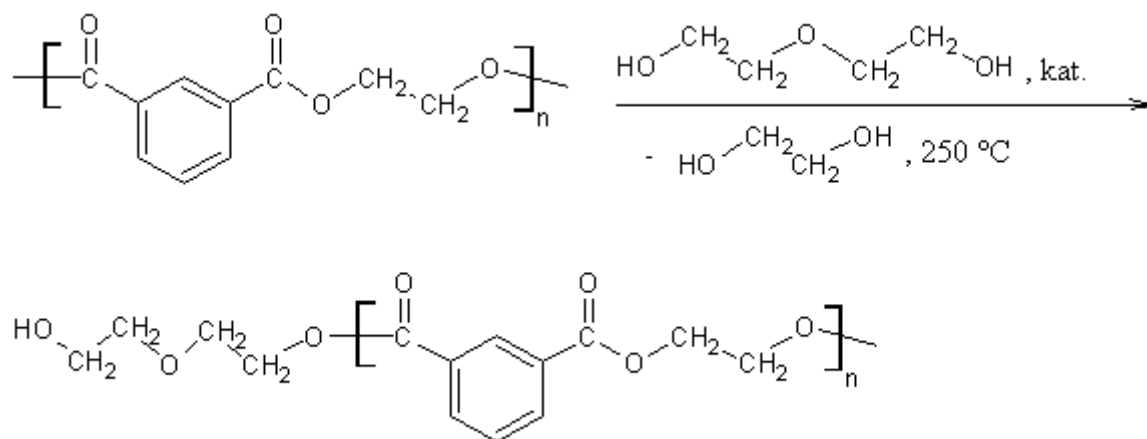
Polyesterové polyoly jsou vyráběny polykondenzací z nízkomolekulárních diolů a dikarboxylových kyselin. Nejčastějšími výchozími látkami jsou ethylenglykol, butandiol nebo hexandiol a kyselina ftalová či adipová. Schéma reakce je uvedeno na obrázku 5. Tvrdé PU-PIR pěny založené na aromatických polyesterových polyolech obvykle vykazují velmi nízkou hořlavost ve srovnání s jinými typy polyolů. Hydrolytická stabilita a odolnost proti mikrobiální degradaci roste s délkou řetězce diolu a obvykle je menší než polyetherových polyolů. Délkou uhlíkového řetězce jsou také ovlivněny mechanické vlastnosti pěny. S počtem uhlíků v řetězci polyolu roste flexibilita pěny. Pro výrobu polyesterových polyolů pro měkké PU pěny jsou využívány hexandiol a neopentylglykol (9) (10).



Obrázek 5: Schéma typického příkladu polykondenzační reakce při výrobě polyesterových polyolů. Kyselina tereftalová reaguje s ethylenglykolem a odštěpuje se voda, která se ze systému oddestilovává pro dosažení vyššího výtěžku.

3.1.2.3. Polyoly vyrobené ze PETP odpadu

S rostoucím množstvím produkce polyethyltereftalátu (PETP) roste i množství jeho odpadu. Jeho nejčastější využití je opět výroba PETP (lahví, vláken apod.). Stále častěji se ale stává surovinou pro výrobu polyesterových polyolů pro tvrdé PU pěny, zejména pro ty s polyisokyanátovou (PIR) strukturou. Aromatické polyesterové polyoly připravené glykolýzou PETP (schéma na obrázku 6) mají vlastnosti srovnatelné s polyoly vyrobené klasickým způsobem. Komerčně dostupné polyoly – recykláty PETP – obsahují většinou cca 20 % aromatické složky. Přítomnost aromatických struktur velmi významně ovlivňuje vlastnosti pěny. Podíl aromátů zlepšuje mechanické vlastnosti, zvyšuje tepelnou stabilitu, odolnost proti chemickým činidlům a snižuje hořlavost materiálu. Pěna vyrobená z těchto polyolů využívá odolnosti jejich aromátů s odolností PIR struktury, což vede k tomu, že je prakticky nehořlavá, a to i bez použití retardérů hoření (11) (12) (13).

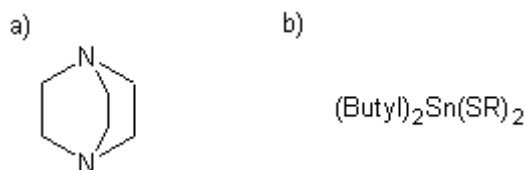


Obrázek 6: Schéma výroby polyesterových polyolů glykolýzou PETP odpadu (14)

3.1.1. Katalýza

Široká škála produktů z PU nebo PIR materiálů rozdílných vlastností a rozlišnost chemických reakcí v systému je důvodem potřeby více typů katalyzátorů. Jedná se o katalyzátory pro vznik urethanové vazby, katalyzátory reakce isokyanátu s vodou a trimerizační katalyzátory v případě PIR struktur (8). Nejvíce používané katalyzátory v produkci polyurethanů vůbec jsou terciální aminy. Na trhu existuje velké množství komerčních produktů na bázi terciálních aminů. K obecně známým se řadí 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan (DABCO) na obrázku 8. Terciální aminy katalyzují reakci isokyanátu s hydroxylovou

skupinou. Na polyurethanovou reakci synergicky působí i organokovové sloučeniny. Obvyklá struktura organokovových (nejčastěji založených na atomech cínu) katalyzátorů je zobrazena na obrázku 7. Působí v synergii s terciálními aminy a podporují vznik urethanové reakce (2) (1) (15).

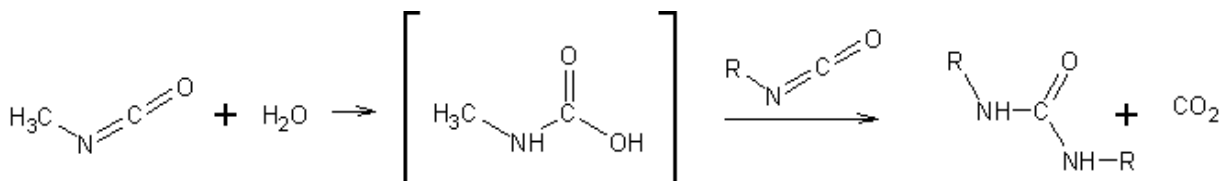


Obrázek 7: Katalyzátory PU-PIR pěnových systému a) DABCO 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, dibutylcín thiolát (15)

Dalším typem katalyzátorů jsou ty, které podporují cyklotrimerizační reakci isokyanátů a vznik polyisokyanátové struktury. Takové látky jsou hlavně silné báze, např. acetát nebo oktanoát draselný nebo kvarterní amoniové soli (3).

3.1.2. Nadouvadla a princip napěňování

Jednou ze základních složek pro výrobu PU-PIR pěn jsou látky, které vedou k napěnění reakční směsi a vzniku pěnového materiálu. Nejstarším a nejznámějším napěňovacím médiem v produkci PU pěn je voda. Voda reaguje s isokyanáty podle rovnice na obrázku 8 a uvolněný oxid uhličitý způsobí napěnění materiálu během jeho vytvrzování.



Obrázek 8: Schéma exotermní reakce isokyanátu s vodou za vzniku CO_2 (3)

Tento chemický způsob napěňování má však pro výrobu tvrdých PU-PIR pěn řadu nevýhod. Jsou to především vyšší spotřeba isokyanátu (a tím rostoucí náklady) a také snadná difúze CO_2 z materiálu, což vede ke zhroucení struktury pěny. Reakce isokyanátu s vodou je také silně exotermní, což znesnadňuje udržení rovnoměrné kvality větších výrobků. Exotermicity reakce se však s výhodou používá pro nastartování dalších dějů. Proto je voda do PU systému v malém množství přidávána téměř vždy. V současné době jsou pouze vodou napěňovány zejména měkké pěny s otevřenou strukturou pórů. Použití vody v tvrdých PU pěnách se nyní omezuje na PU pěny vyrobené nejčastěji z polyetherových polyolů. Obvykle mají vyšší tepelnou vodivost a hořlavost (3) (2).

Další možností napěňování je použití tzv. fyzikálních nadouvad. Jejich mechanismus nespočívá v chemické reakci. Vypěňovací činidlo je v tomto případě kapalina s nízkým bodem varu přidaná do polyolu, která při poklesu tlaku a při exotermní reakci vzniku polyurethanové vazby přejde do plynného skupenství. Výhodou je, že odpařování nadouvadla zároveň ochlazuje reakční směs a pěna má rovnoměrnější kvalitu. Naproti tomu technologie je náročnější z hlediska zavedení a dispergace nadouvadla do reakční směsi (3).

Dříve byly takto nejčastěji využívány freony, především pak monofluorotrichlormethan (CFC 11, R 11) a v menší míře i difluorodichlormethan (CFC 12, R 12). Freony měly pro použití jako nadouvadla téměř ideální vlastnosti. Zejména výhodná byla velmi malá tepelná vodivost chlorfluorovaných uhlovodíků. Ve srovnání s jinými napěňovacími médii byly freony až několikanásobně méně vodivé (viz tabulka 1) (16). Byly nehořlavé, netoxické a díky své struktuře nedifundovaly z pěny. Nicméně kvůli jejich devastujícímu vlivu na životní prostředí byly na základě Montrealského protokolu v 80. letech 20. století zakázány a musely být hledány jiné látky s odpovídajícími vlastnostmi (17). Z části pak byly nahrazovány fluorovanými uhlovodíky s podobnými vlastnostmi, ale později převládla snaha omezit používání i těchto látek kvůli jejich vlivu na globální oteplování a také z ekonomických důvodů. Nejvíce využívaným nadouvadlem v produkci tvrdých polyurethanových pěn je dnes pentan (nejčastěji směs jeho izomerů). Využití pentanu nicméně přináší také řadu potíží. Jedná se především o vyšší tepelnou vodivost než dříve používané látky (freony, fluorovaná nadouvadla) a nižší kompatibilitu pentanu s některými polyoly. V moderních PIR systémech není díky stabilitě trimerových cyklů a aromatických polyesterových polyolů v kombinaci s retardéry hoření výrazným problémem vysoká hořlavost pentanu (2) (3) (7). V aromatických polyesterových polyolech, které jsou v současné době součástí stále více PU-PIR systému je pentan jen velmi málo rozpustný. Dokonalé promísení napěňovacího média v systému je však jedním z klíčových předpokladů jemné struktury pěny, musí se na tento fakt brát zřetel při navrhování technologie výroby takovýchto pěn. Je nutné zajistit co nejlepší dispergaci pentanu do polyolu – vytvořit co nejjemnější emulzi. Cestou může být technologie míchání, nebo využití vhodných aditiv – povrchově aktivních látek, kompatibilizérů. (2) (3) (18).

Tabulka 1: Tabulka komerčně používaných nadouvačů - jejich názvu, vzorce, bodu varu (BP), molekulové hmotnosti (MW), tepelné vodivosti (λ) a vlivu na ozonovou vrstvu (ODP). Vliv na ozonovou vrstvu (Ozon depleting potential - ODP) se posuzuje v porovnání s Freonem 11 (R11) a Freonem 12 (R12) pro které byla určena hodnota 1 (19).

Název	Vzorec	BP [° C]	MW [g/mol]	λ [W/m*K]	ODP
CFC's / H-CFC's					
R 11	CCl ₃ F	23,8	137,4	0,0078	1,000
R 12	CCl ₂ F ₂	-29,8	120,9	0,0096	1,000
R 123	C ₂ H ₄ Cl ₂	27,9	152,9	0,0096	0,020
R 134a	C ₂ H ₅ F	-26,5	102,0	0,0145	0,000
R 141b	C ₂ H ₃ Cl ₂ F	32,0	117,0	0,0087	0,150
R 142b	C ₂ H ₃ ClF ₂	-9,2	100,5	0,0129	0,060
R 152a	C ₂ H ₄ F ₂	-24,7	66,0	0,0147	0,000
R 22	CHClF ₂	-40,8	86,5	0,0109	0,050
R 356	C ₄ H ₄ F ₆	24,6	166,0	0,0095	0,000
R 22/142b (40/60)		-28,0	(94,9)	(0,0121)	(0,056)
Pentan					
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	36,0	72,0	0,0150	0,000
c-Pentane	C ₅ H ₁₀	49,0	70,0	0,0125	0,000
i-Pentane	C ₅ H ₁₂	28,0	72,0	0,0135	0,000
Ostatní					
PF5050*	C ₅ F ₁₂	30,0	288,0	0,0124	0,000
PF5060*	C ₆ F ₁₄	56,0	338,0	0,0124	0,000
PF5052*	C ₅ F ₁₁ NO	49,0	299,0	0,0101	0,000
LBL 2	C ₃ H ₇ Cl	35,7	78,5	0,0122	0,003
CO ₂	CO ₂	-78,5	44,0	0,0170	0,000

3.1.1. Nukleace a nukleační činidla

Nukleace představuje proces tvorby nové fáze, v případě PU pěn je to vznik plynné fáze vypařeného nadouvačů v reakční směsi. Obecně nukleace probíhá podle dvou mechanismů vzniku zárodků – homogenní nukleace a heterogenní nukleace (20) (21).

3.1.1.1. Princip homogenní nukleace

Homogenní nukleace nastává tehdy, tvoří-li se bublinky plynu v kapalině bez přítomnosti fáze třetí. Proces souvisí s energetickým stavem molekul v systému. Některé skupiny molekul mají vyšší energii než ostatní. Pokud jejich energie přesáhne určitou termodynamickou hranici, kapalina se odpaří a vznikne zárodek bublinky. Když je energie fázového rozhraní vyšší než hnací síla vzniku bublinky, stav není stabilní a bublina zanikne. Takto v systému neustále statisticky vznikají a zanikají zárodky bublinek. Proces je v rovnováze, dokud není vznik nové fáze energeticky výhodnější, což nastane při překročení kritické velikosti zárodku. Energie pro vznik nové fáze souvisí s povrchovým napětím směsi podle rovnice:

$$\Delta G = \frac{16\pi\lambda^3}{3(\Delta P)^2},$$

kde ΔG je energetická bariéra vzniku zárodku, λ je povrchové napětí mezi zárodkem a prostředím a ΔP je rozdíl tlaku ve vznikající bublině a tlaku v okolí. S klesajícím povrchovým napětím směsí tedy klesá energetická bariéra pro vznik zárodku bubliny a nukleační zárodky se tvoří s větší pravděpodobností (20) (21). Hnací silou růstu bubliny je vnitřní tlak v bublině, naopak hnací silou jejího zániku je povrchové napětí. Za předpokladu stabilního systému jsou tyto dvě síly v rovnováze tak, jak je uvedeno v rovnici:

$$F = -\frac{4}{3}\pi R_c^3(p_s - p_{cb}) + 4\pi R_c^2\gamma,$$

kde F je energie potřebná pro vznik bubliny, R_c , je kritická velikost zárodku, γ je povrchové napětí na rozhraní plynné a kapalně fáze, p_{cb} je tlak uvnitř bubliny o kritické velikosti a p_s je tlak v systému (22).

Růst bubliny se stane energeticky výhodnější při dosažení určité (kritické) velikosti zárodku bubliny. Toho je dosaženo za podmínek následující rovnice, kde R_c , je kritická velikost zárodku, γ je povrchové napětí na rozhraní plynné a kapalně fáze, p_{cb} je tlak uvnitř bubliny o kritické velikosti a p_s je tlak v systému.

$$R_c = \frac{\gamma}{p_{cb} - p_s}$$

Sloučením předchozích dvou rovnic vznikne vztah pro kritickou energii pro vznik bubliny.

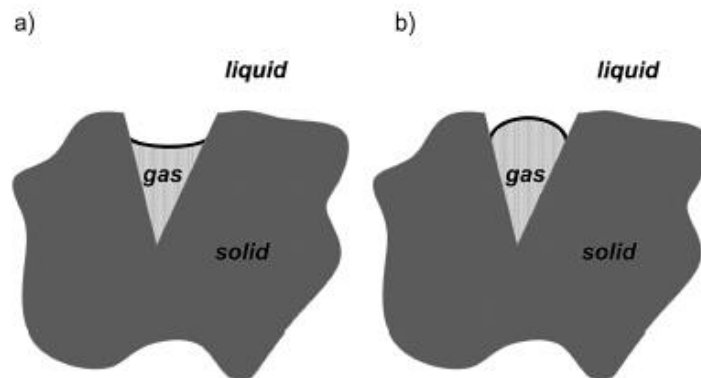
$$F_{cr} = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(p_{cb} - p_s)^2},$$

kde F_{cr} je kritická energie pro vznik bubliny, γ je povrchové napětí na rozhraní plynné a kapalně fáze, p_{cb} je tlak uvnitř bubliny o kritické velikosti a p_s je tlak v systému (22).

Poklesem povrchového napětí na rozhraní mezi kapalnou a vznikající plynnou fází klesne kritická velikost zárodku. Snížením kritické velikosti zárodku budou bubliny růst snadněji a vznikne jich více (21) (22).

3.1.1.2. Princip heterogenní nukleace

K heterogenní nukleaci nastává na nepravidelném povrchu pevných částic přítomných v kapalině. Zárodek se vytvoří na fázovém rozhraní mezi částicí a kapalinou, má konkávní povrch, nižší energii a proto může být stabilní (20). Podle jiné teorie zárodek vznikající bubliny plynu vyplňuje mikroskopickou dutinu na nedokonale smáčeném povrchu částice nebo na fázovém rozhraní dvou nemísitelných kapalin (viz obrázek 9 na následující straně). Počet takových dutin ovlivňuje množství zárodků. Nukleační efekt byl pozorován například u nano nebo mikro částic (např. jílovitých) ve směsi (20) (21).

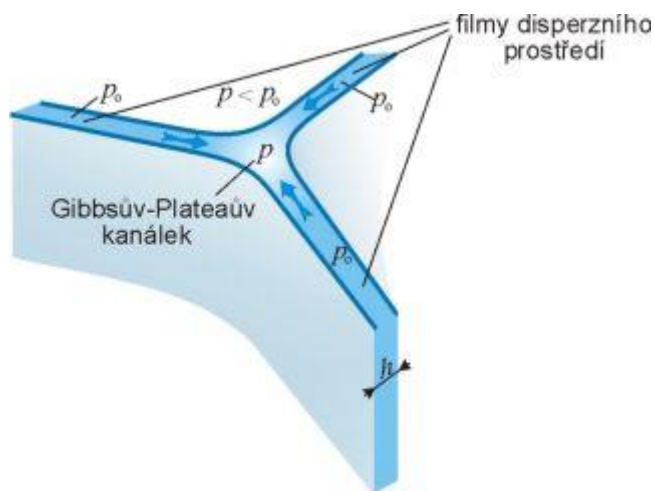


Obrázek 9: Nukleace bubliny na povrchu heterogenní částice. a) stabilní zárodek bubliny v dutině na heterogenním povrchu, b) růst bubliny při změně vnějších podmínek

3.1.1.3. Princip stability pěny

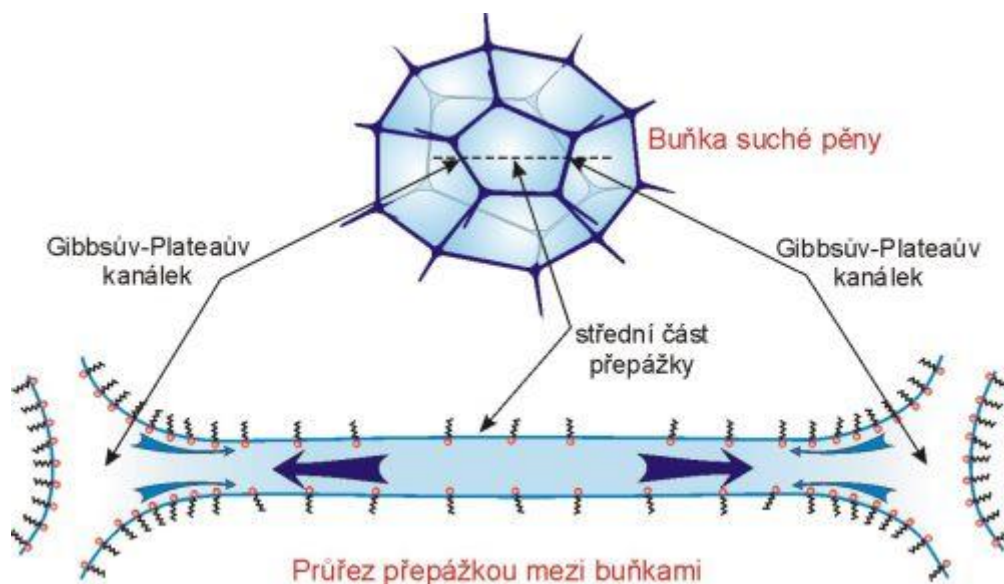
Tlak plynu uvnitř bubliny je nepřímo úměrný její velikosti. Během napěňování má nadouvadlo na základě tlakového spádu tendenci difundovat z menších bublinek do větších. Tím se větší buňky dále zvětšují a menší zmenšují, což může vést k nepravidelné struktuře pěny. Pravidelná struktura pěny je nutným předpokladem dosažení žádoucích vlastností izolačních pěn (2).

Během růstu bublin je pozorován také jev, kdy materiál samovolně přechází z plochých částí stěny vznikající buňky do vyduté. Vzniká tzv. Gibbsův-Plateauův kanálek, který je projevem kapilárních jevů na rozhraní 3 filmů na hranici fází (obrázek 10).



Obrázek 10: Gibbsův-Plateauův kanálek (23)

Materiál má tendenci proudit z oblasti většího tlaku do oblasti menšího tlaku. Pod zakřiveným povrchem kanálku je tlak v kapalině nižší než ve stěnách buněk a materiál tedy proudí z plochých částí buňky do vydutých. Tím dochází ke ztenčování stěny buňky během jejího růstu někdy až do úplného prasknutí. Také zde hrají povrchově aktivní látky významnou roli. Při růstu bublin klesá s prodlužováním a ztenčováním jejich stěn také koncentrace surfaktantů na mezifázovém rozhraní - Gibbsův-Marangoniho efekt (obrázek 11) (23).

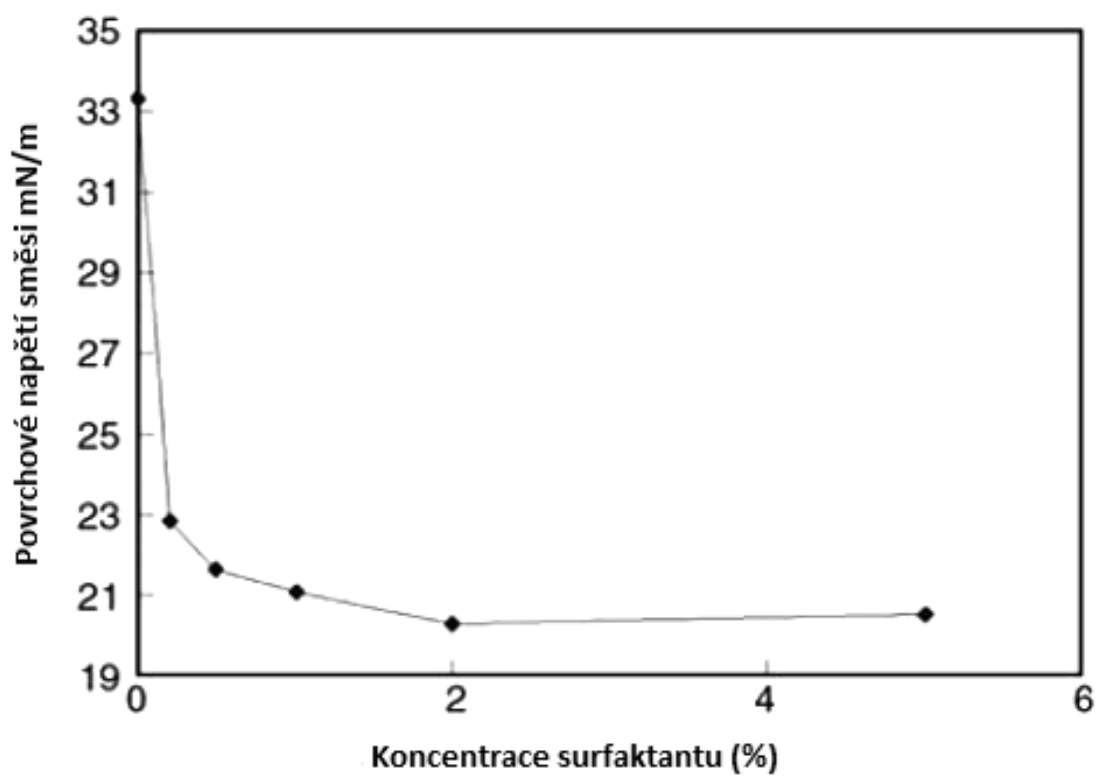


Obrázek 11: Marangoniho efekt (23)

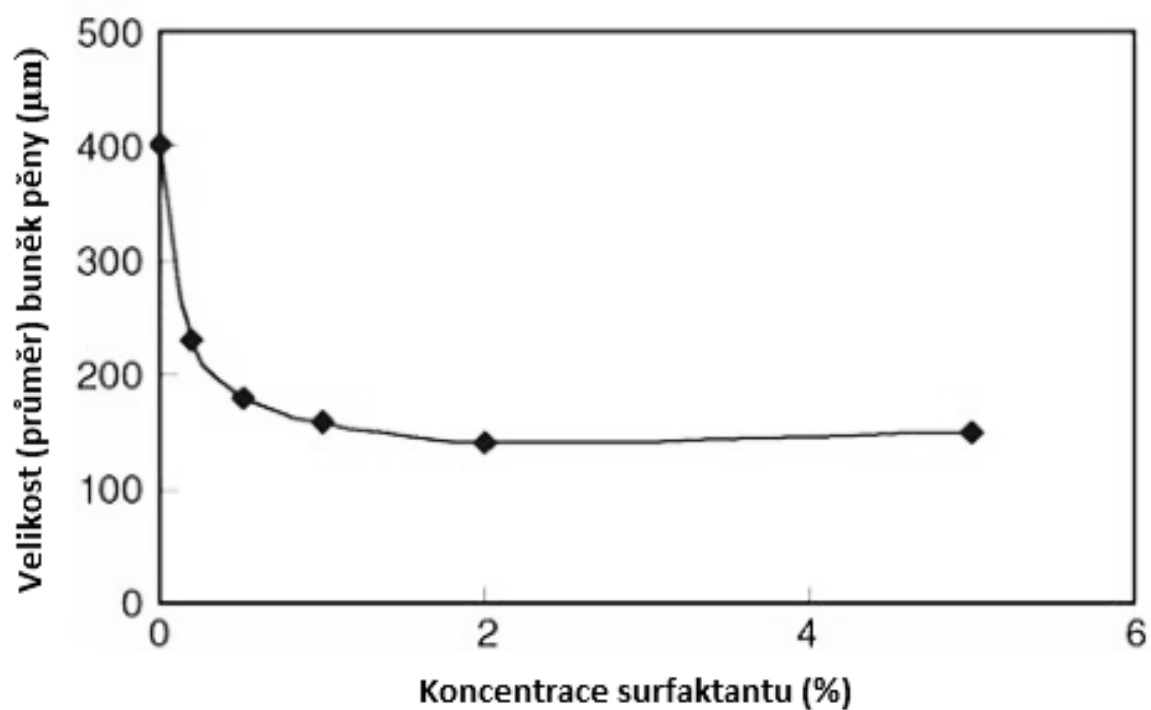
Poklesem jejich koncentrace se lokálně zvýší povrchové napětí a tím pádem i práce, kterou je třeba překonat při růstu bubliny o jednotku. Gradient mezifázového rozhraní způsobí proudění materiálu podél rozhraní z prostředí s nižším povrchovým napětím do míst s vyšším povrchovým napětím (nejtenčí místo přepážky). Ztenčování se zastaví, buňka dále neroste a nedojde k jejímu prasknutí. Díky tomu směs stihne vytvrdnout a buňky pěny jsou celistvé. Při návrhu surfaktantu pro pěnové PU systémy tedy je nutné brát ohled nejen na jejich účinnost z hlediska snižování povrchového napětí, ale velmi důležitá je také otázka dostatečného snížení jeho koncentrace v rostoucí buňce pěny a s tím související vliv gradient povrchového napětí. Při vysoké koncentraci surfaktantu nebo jeho nevhodné struktuře ke Gibbsův-Marangoniho efektu nedojde, buňky praskají, pěna má velký podíl otevřených buňek nebo nepravidelnou strukturu a tím i větší tepelnou vodivost. Volbou povrchově aktivní látky je tedy také možno ovlivnit podíl otevřených a uzavřených buněk pěny (23)

3.1.2. Povrchově aktivní látky

Hlavním významem povrchově aktivních látek v polyurethanových systémech je zajištění dokonalého promísení reakční směsi, jejíž složky jsou často ne zcela mísitelné. Další úlohou povrchově aktivních látek je stabilizace vznikajících zárodků bublinek a zvýšení tekutosti reakční směsi, což vede ke snadnějšímu pění. Správné použití surfaktantů je podmínkou pravidelné a jemné struktury pěny a ovlivňuje také poměr otevřených a uzavřených buněk (24) (2). Souvislost mezi povrchovým napětím reakční směsi (polyolu) použitím siloxanů a jejich vliv na velikost buněk a tepelnou vodivost pěny je uvedena ve studii (25). Autoři zde sledovali vliv zvyšování množství siloxanů v reakční směsi na její vlastnosti. V grafu na obrázku 12 je znázorněna závislost povrchového napětí směsi na množství surfaktantu. Díky poklesu povrchového napětí směsi se snadněji tvoří zárodky bublin a pěna je jemnější – viz graf na obrázku 13 (25).



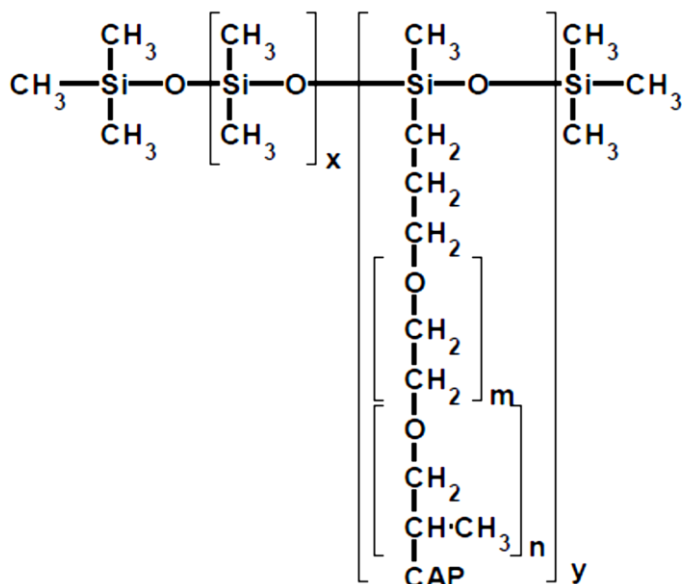
Obrázek 12: Závislost povrchového napětí směsi na koncentraci surfaktantu (25)



Obrázek 13: Závislost velikosti buněk pěny na koncentraci surfaktantu v reakční směsi (25)

3.1.2.1. Siloxany

V průmyslu polyurethanů jsou nejčastěji používanými povrchově aktivní látky na bázi siloxanů. Siloxany mohou působit jako emulzifikační činidla i stabilizátory pěny. Jejich účinek je dán dvěma částmi molekuly s rozdílnou polaritou - nepolární (hydrofobní) skupiny Si-C a polární vazby Si-O. Chemická struktura siloxanů používaných v tvrdých PU pěnách je zobrazena na obrázku 14 (26).



Obrázek 14: Typická struktura silikonového surfaktantu v produkci PU pěn (19)

Siloxany zajišťují důkladné promísení polárních i nepolárních složek PU systému, snižují povrchové napětí směsi a práci potřebnou ke vzniku zárodku bubliny. Zárodků proto vznikne více a pěna má jemnější strukturu a lepší tepelně izolační vlastnosti. Siloxany hrají významnou roli i v otázce stability vznikajících zárodků. Uchovávají termodynamicky nestálý stav pěny až do jejího vytvrzení a zabraňují zhroucení její struktury (2) (3).

3.1.2.2. Nanočástice

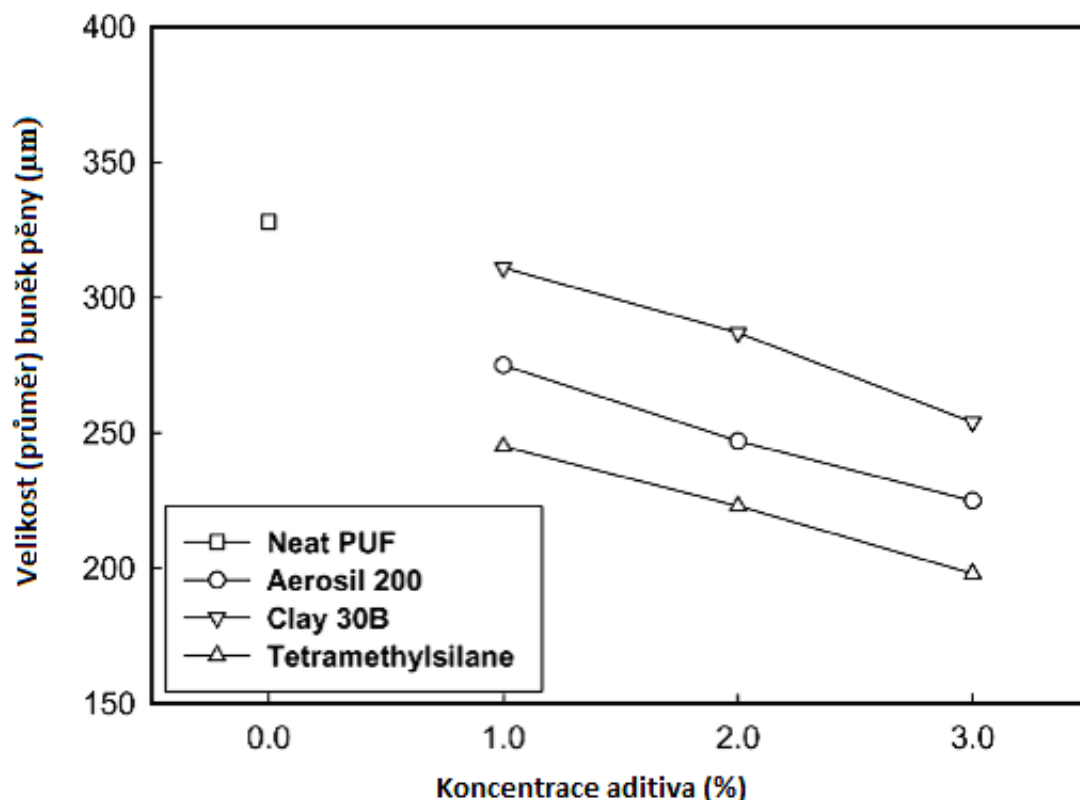
Vědeckých prací a publikací v oblasti heterogenní nukleace PU pěn pomocí nanočástic je celá řada. Nejčastěji zmiňované jsou v této souvislosti různé typy jílovitých nanočástic, ale nukleační účinky byly pozorovány např. i u nanočástic oxidu titaničitého nebo uhlíkových nanotrubic (27) (28) (29) (30). Metoda je chráněna i patentově (31). Autoři článku (28) experimentálně prokázali vliv nanočástic na vlastnosti PU pěny. Ve své práci sledovali vliv přídatku 1 % hm. (vzhledem k polyolu) nanočástic TiO₂ (rutil, 30 nm), jílu (montmorillonit, destičky tloušťka 1 nm) a uhlíkových nanotrubic (průměr 200 nm, délka 20 – 100 μm) na mechanické a tepelně izolační vlastnosti tvrdé PU pěny. Vzorky se všemi druhy nanočástic (přidanými do MDI a dispergovanými ultrazvukem) vykazovaly lepší tepelně izolační vlastnosti než vzorek bez přídatku částic. Navíc došlo i ke zlepšení jejich mechanických vlastností. Z hlediska tepelné vodivosti měly nejlepší vlastnosti pěny s přídatkem jílu (pěny měly i nejmenší buňky), z hlediska mechanických vlastností ty s uhlíkovými nanotrubkami (28). Zlepšení mechanických vlastností je dáno pravděpodobně poměrně dlouhou délkou

nanotrubek. Bohužel v článku není zmíněn druh polyolu, způsob napěnění ani stáří pěny při měření tepelné vodivosti.

Výborný účinek nanočástic jílu může být kromě nukleačního efektu dán i destičkovitým tvarem jílu, který brání difúzi napěňovacího plynu ven z buněk. Tento efekt nanočástic jílu byl potvrzen i v práci (29), kde byl sledován vliv jílovitých nanočástic na tvrdou PU pěnu napěněnou různými nadouvadly. Bylo zjištěno, že jílovité nanočástice mají nukleační efekt v PU pěnách a zlepšují tím jejich tepelně izolační vlastnosti. Dokonalá dispergace částic v matici má zásadní vliv na výsledné vlastnosti pěny – při dispergaci ultrazvukem měla pěna mnohem lepší vlastnosti (29). V práci (27) byly zjištěny obdobné výsledky, navíc zde byl prokázán i bariérový efekt jílovitých nanočástic, které zde působily proti unikání pentanu z PU-PIR pěny. Unikající pentan je nahrazován difundujícím okolním vzduchem a tepelná vodivost materiálu se se stárnutím značně zvyšuje (27).

V experimentech popsaných v literatuře (30) byl také sledován vliv nanočástic oxidu titaničitého na pěny napěněné chemicky vodou. Byl prokázán jejich nukleační účinek vedoucí ke zjemnění struktury pěny. Koncentrace nanočástic byla 0,02 %, 0,04 % a 0,06 % hm. vzhledem k polyolu a účinek byl výraznější s rostoucí koncentrací. Při koncentraci 0,2 % hm. byl již pozorován opačný efekt z důvodu shlukování nanočástic do větších celků (30). To by mohlo být i příčinou i poměrně malého vlivu nanočástic na vlastnosti pěny v práci (28), kde byly obdobné nanočástice přidávány v množství 1 % hm. vzhledem k polyolu.

Článek (32) nabízí srovnání efektu kapalného nukleačního činidla - povrchově aktivní látky (tetramethylsiloxan) s částicovými nukleanty – jílovitými nanočásticemi (komerční označení Clay 30B - Montmorilonit a Aerosil 200 - hydrofilní SiO₂) na strukturu, mechanické a izolační vlastnosti tvrdé PU pěny. Autoři porovnávali vzorky připravené s přidáním 1, 2 a 3 % aditiva do PU systému na bázi polyetherového polyolu a MDI vypěňovaného směsí pentanu a vody. Díky methylovým skupinám tetramethylsiloxanu a slabým přitažlivým van der Waalsovým má tato sloučenina velmi nízkou povrchovou energii a snižuje povrchové napětí PU systému. Na základě teorie homogenní nukleace tak přispívá nejen k dokonalejšímu promísení reakční směsi ale i k jednodušší tvorbě nukleačních zárodků. Nicméně všechna přidávaná aditiva měla pozitivní vliv na vlastnosti PU pěny. V grafu na obrázku 15 na následující straně je znázorněn vliv přidávaných aditiv na velikost buněk pěny. Největší zlepšení vykazovala pěna s aditivací 3 % tetramethylsiloxanu. Nukleačních center při heterogenní nukleaci v případě částic je méně než nukleačních center při homogenní nukleaci tetramethylsiloxanem. Navíc přídavek částicového aditiva zvyšuje viskozitu a povrchové napětí směsi, což působí proti hnací síle nukleace (32).

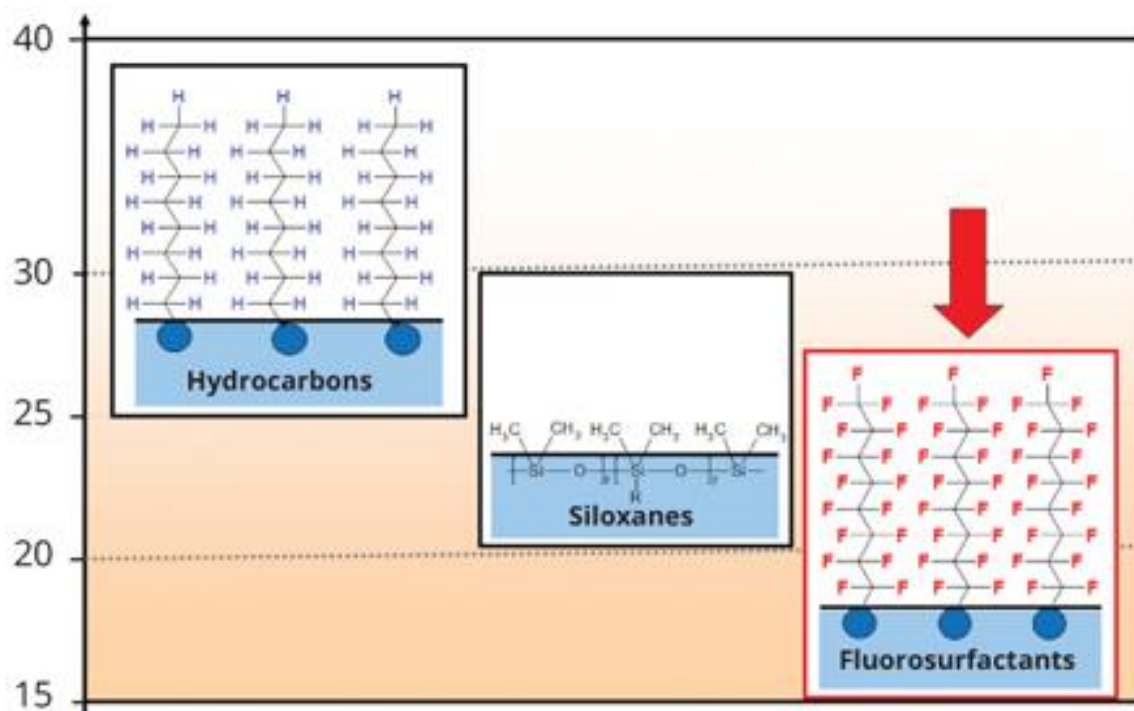


Obrázek 15: Závislost velikosti buněk pěny na koncentraci aditiv v reakční směsi

3.1.2.3. Fluorované surfaktanty

Skupina CF_x je cca o pětinu větší než skupina CH_x . Díky její velikosti mají perfluorované sloučeniny mnohem menší kohezní síly, což vede k jejich velmi nízkému povrchovému napětí a viskozitě. Fluorované sloučeniny jsou současně hydrofilní i lipofilní. Této vlastnosti se využívá v materiálech jako je např. teflon nebo právě pro výrobu surfaktantů. Povrchově aktivní látky založené na (per)fluorovaných uhlovodících jsou obvykle mnohem účinnější než jiné surfaktanty (viz schéma na obrázku 16 na následující straně). Bohužel jejich cena je díky náročné výrobě velmi vysoká a proto se používají pouze tam, kde je to nezbytně nutné. Mezi současné hlavní komerční aplikace patří speciální nátěry, samočistící materiály a emulzní polymerace (33) (34) (35). Procesy a jejich zákonitosti v emulzních polymeracích a emulzích obecně jsou překvapivě velmi podobné těm, které probíhají v polyurethanových pěnach. I zde totiž tvoří pentan s polyolem emulzi, jejíž vlastnosti (velikost dispergovaných částic) mohou zásadně ovlivnit kvalitu výsledného produktu.

Ve většině případů jsou jako fluorosurfaktanty používány látky s dlouhým fluorovaným uhlíkovým řetězcem. Takové sloučeniny jsou však velmi špatně odbouratelné v životním prostředí. Proto je v poslední době snaha vyvíjet fluorosurfaktanty s méně jak 6 uhlíkovým řetězcem. Krátké perfluorované uhlovodíky obvykle podporují pění. Rozvětvené fluorosurfaktanty s dlouhým uhlíkovým řetězcem naopak destabilizují pěnu a používají se tam, kde je vznik bublinek nežádoucí – v průmyslu barev (36). Efekt perfluorovaných sloučenin s krátkým řetězcem by mohl být zajímavý v průmyslu PU-PIR pěn, kde však zatím není detailně studován.



Obrázek 16: Srovnání účinku obvyklých typů povrchově aktivních látek na povrchové napětí

Účinky fluorovaného surfaktantu na vlastnosti tvrdých polyurethanových pěn popisuje článek (37), kde jsou sledovány vlastnosti tvrdé PU pěny napěněné vodou připravené bez surfaktantu, s pomocí klasického silikonového surfaktantu, s přidavkem jílovitých částic a s použitím dvou typů fluorovaných surfaktantů. V práci byla použita pěna napěněná vodou a kvalita pěny byla posuzována z výšky pěny napěněné ve zkumavce a SEM snímky řezu pěny. Jako fluorosurfaktanty byly použity poly(methylmethakrylát-block-(1H,1H,2H,2H perfluorohexyl) methakrylát) (P(MMA-b-F₄H₂MA)-I.5) a poly(methylmethakrylát block-(1H, 1H,2H,2H-perfluorooct-1) methakrylát) - (P(MMA-b-F₆H₂MA)-5. Nejlepší výsledky (nejmenší velikost buněk) poskytovaly vzorky připravené s použitím fluorosurfaktantů a současně siloxanu. Autoři zde vysvětlují účinek fluorovaných blokových kopolymerů jejich povrchovou aktivitou a zároveň nemísitelností s reakčním systémem. Fluorosurfaktanty zde působí jako nukleační činidla a zároveň stabilizátory při růstu pěny. Při použití jílu docházelo pravděpodobně k jeho aglomeraci a pěna kolabovala. Při použití fluorosurfaktantů docházelo k nukleaci na dobře dispergovaných micelách fluorovaného kopolymeru a k následné stabilizaci. Siloxany stabilizaci pravděpodobně napomáhaly, nedocházelo ke spojování menších buněk do větších a díky tomu měla pěna ze všech vzorků nejjemnější strukturu (velikost buněk cca 100 μm) (37).

3.1.3. Tepelná vodivost

Celková vodivost pěnového materiálu se skládá z vodivosti polymeru, vodivosti napěňovacího média uvnitř buněk vedením i prouděním a přenosem tepla zářením:

$$\lambda_{\text{celková}} = \lambda_{\text{vedení}} + \lambda_{\text{plynu}} + \lambda_{\text{záření}}$$

Při snižování hustoty pěny (obvyklá hustota PU-PIR pěn se pohybuje v rozmezí 30 – 40 kg · m³) se snižuje podíl tepla přeneseného vedením materiálu, ale díky užším stěnám buněk pěny se naopak zvyšuje podíl tepla přeneseného zářením (25) (38).

Tepelnou vodivost napěňovacího média λ_{plynu} je možné ovlivnit pouze jeho volbou. Během stárnutí materiálu však napěňování médiem difunduje z pěny a je nahrazováno vzduchem, který má vyšší tepelnou vodivost. Rychlost difúze je charakteristická vlastnost nadouvadla. (17).

Tepelnou vodivost materiálu vedením popisuje rovnice:

$$\lambda_{\text{vedení}} = \lambda_{PU} \cdot \frac{1}{3} \cdot f_s \cdot \frac{\rho_f}{\rho_s} + \lambda_{PU} \cdot \frac{2}{3} \cdot (1 - f_s) \cdot \frac{\rho_f}{\rho_s},$$

kde λ_{PU} je tepelná vodivost hmoty PU (PU-PIR) – je ovlivněna chemickým složením, f_s je podíl pevné hmoty ve struktuře materiálu – specifická hodnota pro určitý typ pěny, ρ_f a ρ_s jsou hustoty pěny resp. pevného materiálu. Tepelná vodivost tepla zářením je tedy ovlivněna tepelnou vodivostí vlastního polymeru a hustotou pěny.

Přenos tepla zářením je popsán rovnicí:

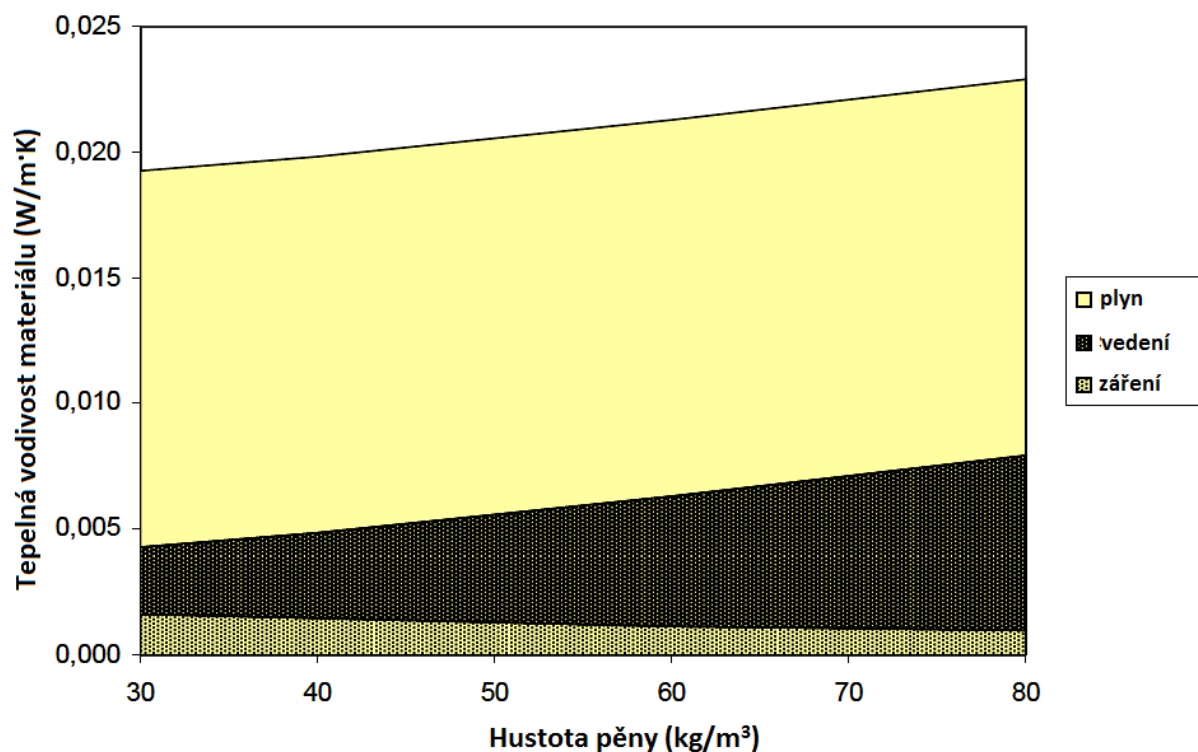
$$\lambda_{\text{záření}} = \frac{16 \cdot \sigma \cdot T^3}{3 \cdot K},$$

kde K je extinční koeficient daný rovnicí:

$$K = 4,10 \cdot \sqrt{\frac{f_s \cdot \rho_f}{\rho_s}} + \left[\frac{(1 - f_s) \cdot \rho_f}{\rho_s} \right] \cdot K_w,$$

kde K_w , je extinční koeficient materiálu stěn buněk (materiálová konstanta) a d je průměr velikosti buněk pěny.

Graf poměru jednotlivých složek tepelné vodivosti v závislosti na hustotě tvrdé PU pěny s průměrnou velikostí 150 μm napěňovanou cyklopentanem je uveden na obrázku 17 na následující straně. Tepelná vodivost materiálu je z 65 – 80 % dána tepelnou vodivostí nadouvadla, zbytek závisí na chemické a fyzikální struktuře materiálu. Celková tepelná vodivost se s klesající hustotou pěny snižuje (17).



Obrázek 17: Poměr vlivu jednotlivých složek na celkovou tepelnou vodivost pěnového materiálu v závislosti na hustotě. Průměrná velikost buněk měřené pěny byla 150 μm , jako nadouvadlo byl použit cyklopentan (17)

Jiného odvození vlivu struktury na tepelnou vodivost pěny je uvedeno v literatuře (25), kde autoři využívají několik zjednodušujících předpokladů. Výsledek odvození však opět značí, že zjemnění materiálu (zmenšení velikosti buněk pěny) vede ke snížení jeho tepelné vodivosti. Uvažujeme-li zachování chemického složení polymeru a stejného napěňovacího média, souvisí tepelná vodivost materiálu pouze se strukturou pěny a velikostí jejich pórů (25) (38) (39). Množství tepla q prošlé pěnou (hmota polymeru a nadouvadla) je možné popsat rovnicí:

$$q = \frac{\Delta T}{R},$$

kde ΔT je teplotní rozdíl a R je tepelný odpor materiálu, který je možno určit z následující rovnice

$$R = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_{w,i}}{k_w} + \frac{X_{G,i}}{K_G} \right),$$

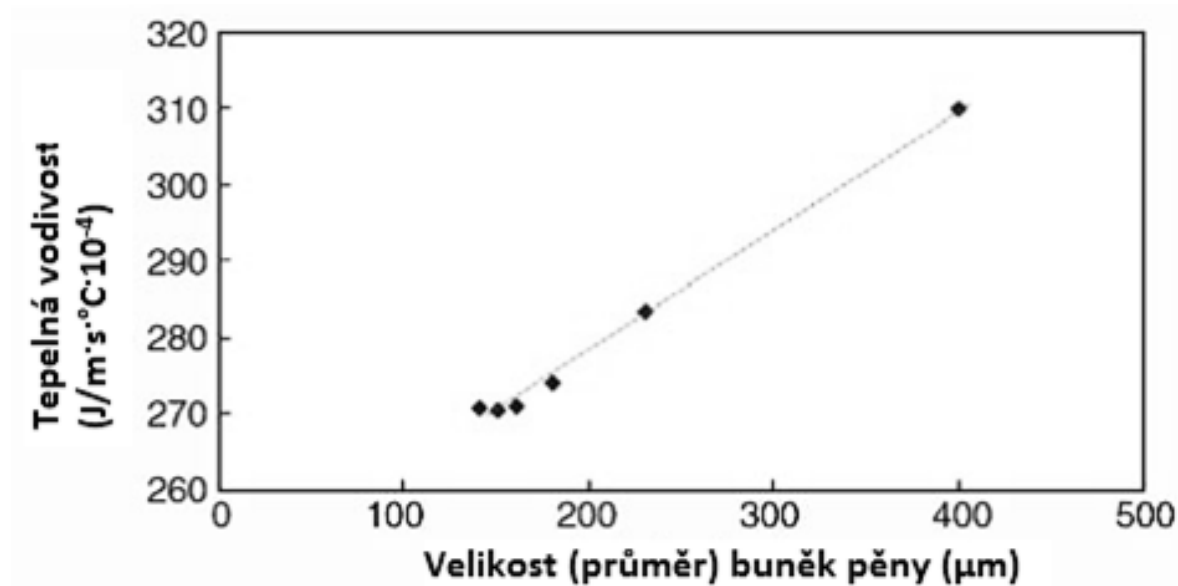
kde n je počet buněk, $X_{w,i}$ je tloušťka stěny buňky, $X_{G,i}$ je průměr buňky a K_w , K_G jsou součinitele tepelné vodivosti polymerního materiálu, resp. nadouvadla. Při předpokladu pěny s uniformní velikostí je možné tuto rovnici napsat ve tvaru:

$$R = n \left(\frac{X_{w,i}}{k_w} + \frac{X_{G,i}}{K_G} \right)$$

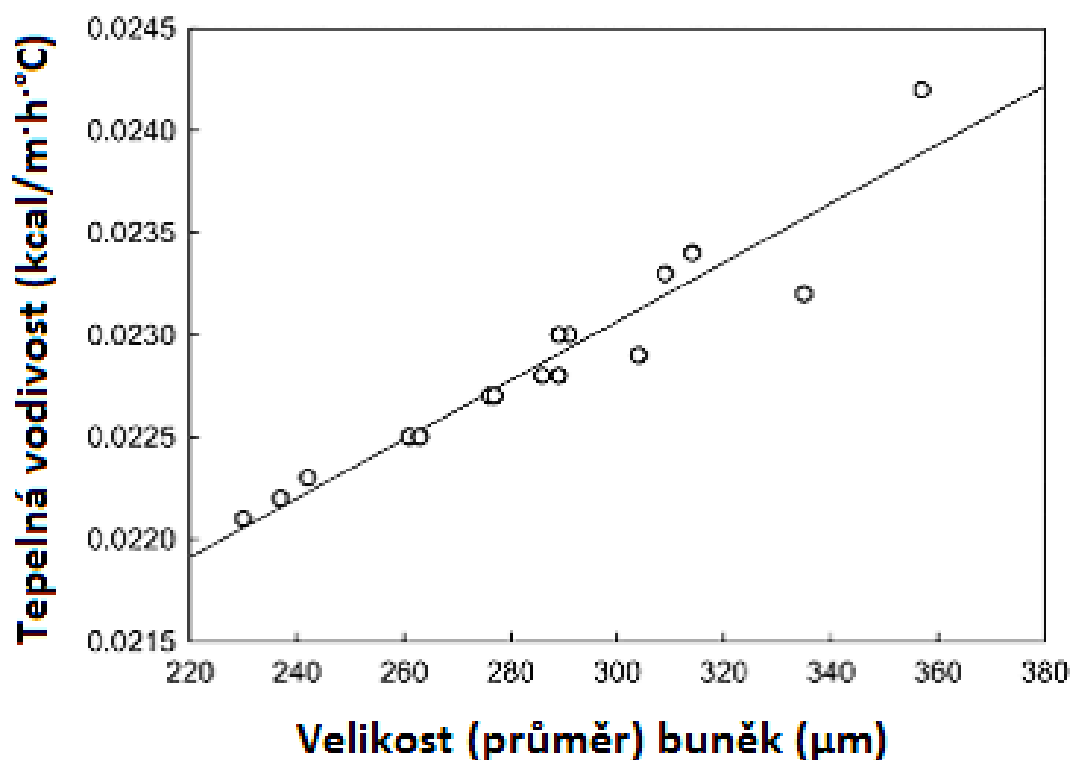
Vzhledem k tomu, že v typické tvrdé PU-PIR pěně zaujímají stěny buněk cca 3 – 6 % hmoty je možné výraz vztáhnout na jednu buňku a zjednodušit na:

$$R = n \left(\frac{X_G}{K_G} \right)$$

Z této rovnice je zřejmé, že pěna s větším počtem buněk (tedy s jemnější strukturou) bude vykazovat lepší izolační vlastnosti než pěna s velkými buňkami (25). Lineární závislost tepelné vodivosti na velikosti buněk pěny byla v článku (25) prokázána i experimentálně - autoři sledovali vliv povrchově aktivních látek na strukturu a vlastnosti PU pěn (25). Obdobnou závislost sledovali i autoři článku (26), kteří sledovali vliv struktury surfaktantu na kvalitu PU pěn. Zjištěné lineární závislosti jsou na obrázku 18 resp. na obrázku 19. Rozdílné hodnoty tepelné vodivosti při určité velikosti buněk jsou dány použitím různých surovin a především napěňovacích činidel (perfluorovaného nadouvadla, resp. CO₂), což jsou další významné proměnné při snaze snížit tepelnou vodivost pěny. Závislost tepelné velikosti na velikosti buněk pěny je však ve všech případech možné považovat za přímo úměrnou. Zajímavá nelineárnost závislosti se projevuje při velmi malých velikostech pěny připravené v práci (25). Při velikostech buněk kolem 150 μm v materiálu popsaném v literatuře (25) se již není změna tepelné vodivosti s rostoucím velikostí buněk zřejmá a tepelná vodivost se jeví jako konstantní. Obecný problém literatury týkající se tvrdých polyurethanových pěn je ten, že většinou popisuje spíše pěny s velikostí buněk větší než 200 μm a pěny s menšími buňkami považuje spíše za extrém. Moderní PU-PIR pěny nicméně mají póry s průměrem spíše kolem 100 – 150 μm. Zde mohou být závislosti jak vidno jiné, protože už se zde naráží na limity dané vlastní tepelnou vodivostí polymerního materiálu a jeho fyzikální vlastnosti.

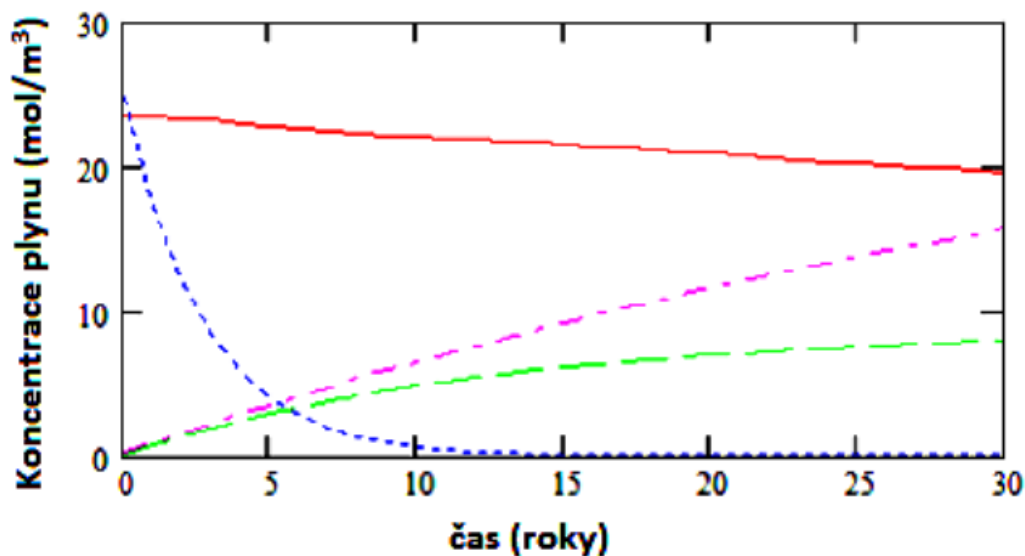


Obrázek 18: Závislost tepelné vodivosti PU pěny napěněné fluorovaným nadouvadlem (25)



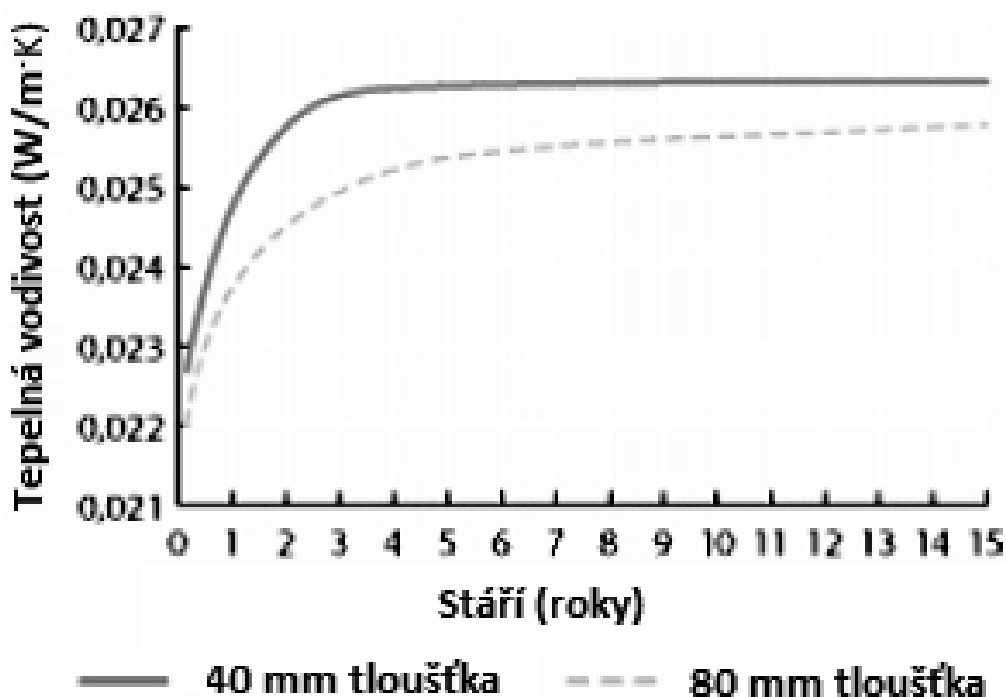
Obrázek 19: Závislost tepelné vodivosti pěny napěněné chemicky CO_2 na stáří materiálu (26)

Složení napěňovacího média a jeho změny s časem jsou znázorněny v grafu na obrázku 20. Z počátku plyn uzavřený uvnitř buněk obsahuje pouze oxid uhličitý (reakce isokyanátu s vodou) a případně fyzikální napěňovací médium. Oxid uhličitý ale velmi rychle difunduje ven a je nahrazován vzduchem, což se projeví nárůstem koncentrace kyslíku a především dusíku uvnitř pěny. Rychlost difúze fyzikálního nadouvadla (například pentanu) je obvykle nižší než oxidu uhličitého ale přesto není zanedbatelná.



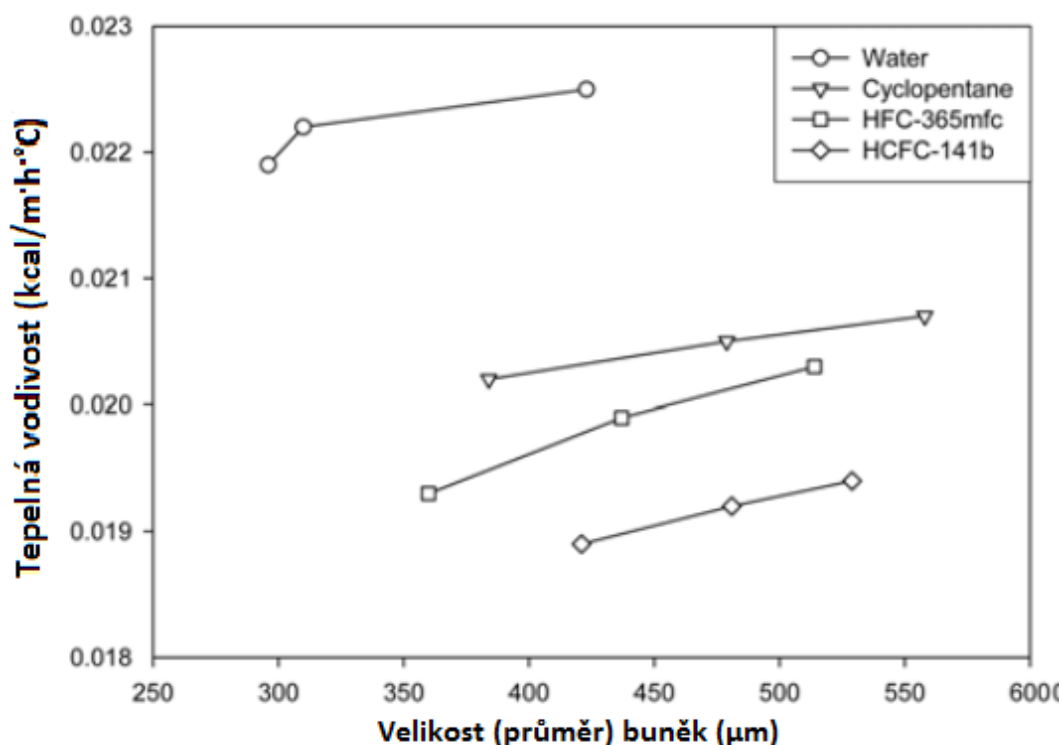
Obrázek 20: Změny v koncentraci nadouvadla uvnitř buněk PU pěny na stáří materiálu. Červená - cyklopentan, modrá - oxid uhličitý, zelená - kyslík, fialová - dusík (40)

Vzduch má vyšší tepelnou vodivost než unikající fyzikální nadouvadlo. Nadouvadla jsou volena tak, aby jeho izolační vlastnosti byly co nejlepší. V průběhu stárnutí materiálu tedy dochází k růstu tepelné vodivosti pěny tak, jak je znázorněno v grafu na obrázku 21. Tento jev nastává v určitém poměru v pěnách napěňovanými všemi plyny, rozdíly jsou ale v množství unikajícího plynu. Při volbě nadouvadla je třeba mít na paměti nejen jeho tepelnou vodivost, ale i schopnost difúze z pěny. Jak bylo zmíněno nejvyšší difuzibilitu má oxid uhličitý. Napěňování PU pěn pouze vodou tak vede k problémům i z hlediska mechanické stability pěny. Při příliš rychlé difúzi nadouvadla ven není proces dostatečně kompenzován vzduchem, vznikne podtlak, který může vést až ke zhroucení struktury materiálu. Malé množství vody je však obsaženo ve všech PU-PIR reakčních systémech z důvodu nastartování procesu a aktivity katalyzátoru uvolněním tepla při reakci vody s isokyanátem. Voda se do reakční směsi přidává také z ekonomických důvodů. Je však nutné najít rovnováhu mezi úsporou a zachováním kvality izolace (8). Snížení rychlosti difúze nadouvadla z pěny je možné zjemněním struktury pěny (plyn musí procházet přes více difúzních bariér). Případně se nabízí využití nanočástic destičkovitého tvaru (například jílovitých), které tvoří ve stěnách buněk fyzickou bariéru. Tento efekt nanočástic byl potvrzen například experimentálně - (27) a (29) – nicméně není v současné době pravděpodobně využíván v širším průmyslovém měřítku. Patrně z důvodů obtížné dispergace nanočástic v reakční směsi v objemu pro výrobu (tím rostoucích nákladů) a také rizika jejich shlukování do větších celků během výrobního procesu.



Obrázek 21: Vztah tepelné vodivosti PU různých pěn v závislosti na čase (41)

Vliv napěňovacího média a velikosti buněk pěny na tepelnou vodivost je znázorněna v grafu na obrázku 22. Je zřejmé, že tepelná vodivost nadouvadla je zásadní pro výslednou vodivost materiálu, avšak zjemněním struktury pěny je také možné ovlivnit její hodnotu. Tímto způsobem je poté možné dosáhnout i u pěn napěňovaných méně kvalitními médii stejně nízké tepelné vodivosti jako u těch napěňovaných např. freony (29).

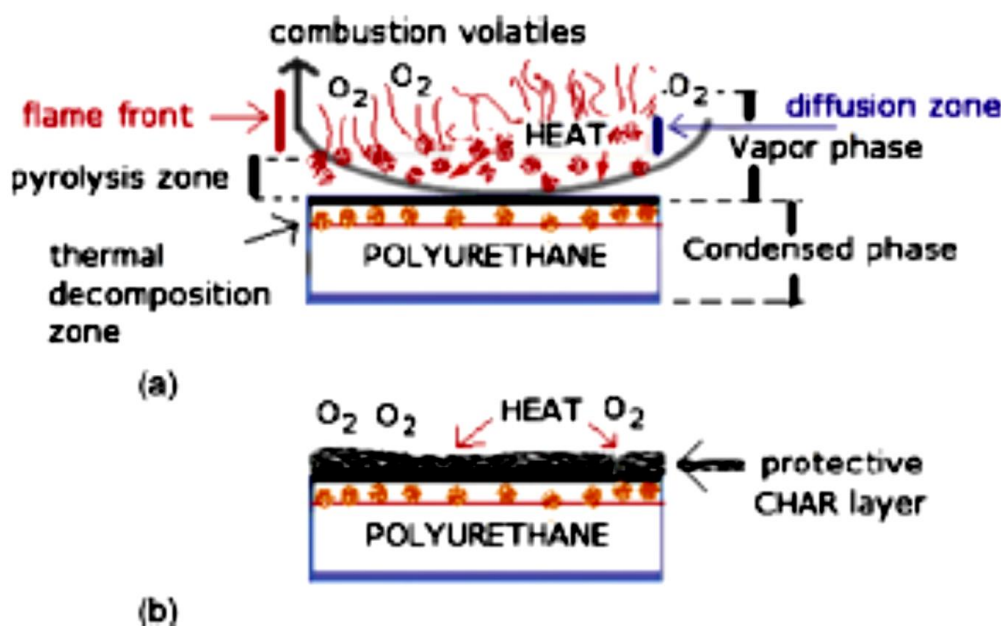


Obrázek 22: Závislost tepelné vodivosti tvrdých PU pěn napěněných různými nadouvadly na velikosti buněk (29)

3.1.1. Tepelná stabilita a hořlavost

Polyurethanový materiál vystavený vysoké teplotě se rozkládá na nízkomolekulární plynné produkty. Teplota rozkladu závisí na chemické struktuře polyurethanu a použitých aditivech. Urethanová vazba je stabilní do 200 °C, kdežto isokyanurátová až do 350 °C. Nastavením poměru isokyanurátových skupin k urethanovým, což lze ovlivnit množstvím isokyanátu a katalyzátorů, lze zvýšit i tepelnou stabilitu PU-PIR pěn. Dalším faktorem ovlivňujícím tepelnou stabilitu PU-PIR pěn je druh polyolu. Nejstabilnější povahu mají aromatické polyesterové polyoly (10) (6).

Vzniklé plyny vytvoří se vzduchem hořlavou směs, která po vznícení opět zahřívá a rozkládá PU materiál a celý cyklus se opakuje. Proces je znázorněn na obrázku 23 na další straně. Hořlavost polyurethanů závisí na množství stabilních PIR cyklů a přítomnosti retardérů hoření.



Obrázek 23: Schéma průběhu hoření PU materiálu. a) Zahřátím na vysoké teploty dochází k rozkladu PU materiálu na hořlavé produkty které po vzplanutí dále ohřívají celý systém a cyklus se opakuje. b) přidáním určitého typu retardéru hoření dojde ke vzniku zuhelnatělé vrstvy na povrchu materiálu, která brání pokračování procesu (10).

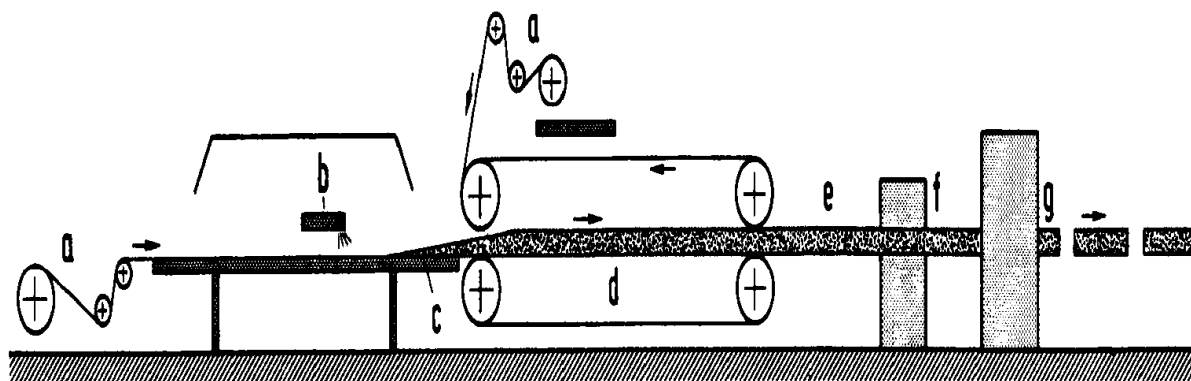
Mechanismus hoření je složitý proces a díky tomu existuje mnoho typů aditiv, které ho dokáží potlačit. Účinek retardérů hoření může probíhat v pevné i plynné fázi na základě fyzikálních i chemických procesů. Mezi základní druhy látek zabraňujících hoření PU materiálů patří aditivní a reaktivní typy retardérů. Aditivní retardéry jsou vázány v PU matici pomocí fyzikálních sil, což někdy vede k horší kompatibilitě aditiva s matricí a špatným mechanickým vlastnostem materiálu. Naopak reaktivní retardéry jsou kovalentními vazbami zakomponovány do PU řetězce a tyto problémy nezpůsobují a navíc jsou účinné již ve velmi nízkých koncentracích. Mezi aditivní typy retardérů patří např. anorganické oxidy nebo hydroxidy, jílovité částice, grafit nebo melamin. Látky obsahující fosfor jsou naopak velmi častými reaktivními retardéry hoření (3) (10).

3.2. Technologie a aplikace PUR-PIR pěn

S rostoucími cenami energií roste i zájem o technologie snižující jejich spotřebu a tím i o izolační materiály. Tepelné izolace z tvrdých PU–PIR pěn jsou využívány pro opláštění potrubí, chladicích zařízení apod. Největší uplatnění našly však především jako izolace budov. Technologie pro chladicí zařízení je založená většinou na vyplnění dutiny se sníženým tlakem (42). Stavební izolace mohou být aplikovány ve formě nástřiku na potrubí či stěnu, výplně dutin a mezer, nejrozsáhlejší je však produkce PU-PIR izolačních panelů, které mohou mít v některých případech i povahu samonosné konstrukce. Typy těchto panelů se liší v závislosti na výrobci. Obecně lze však uvést 3 základní druhy a to polyurethanové desky bez opláštění, sendvičové panely s pružným opláštěním (plast, kompozit) a nejčastěji pak sendvičové panely s plechovým opláštěním (3).

3.2.1. Způsoby výroby a aplikací PU-PIR panelů

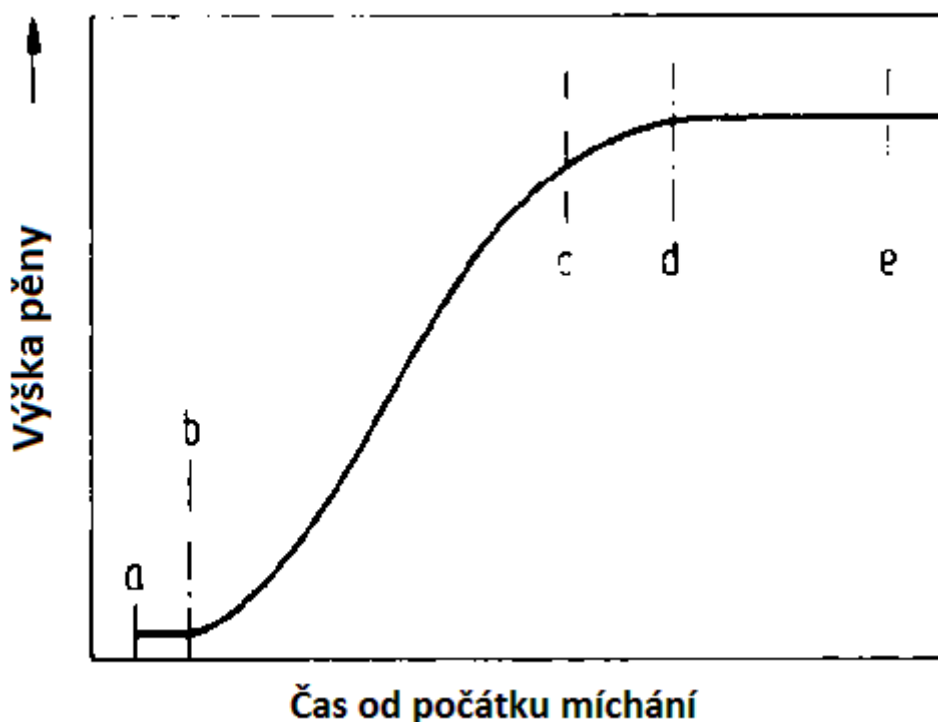
Technologie PU-PIR bloků je buď kontinuální, nebo diskontinuální. Při diskontinuální procesu je smíchaná reakční směs nalita do formy, kde dojde k reakci a napěnění. Takto připravený PU-PIR blok je pak nařezán na desky a připraven k použití. Tato technologie je velmi náročná na odvod tepla během reakce a zajištění stejných vlastností pěny v celém objemu. Kontinuální výroba je prováděna litím reakční směsi na běžící papírový pás, na kterém dojde k reakci, napěnění a materiál „doroste“ k druhému papírovému pásu na svrchní straně. Obdobná technologie je využita i u sendvičových panelů. Namísto papíru se však pěna nanáší na plech, minerální vatu či polymerní nebo kompozitní laminu. Z estetických důvodů i z hlediska pevnosti je kovový plech často protlačen přes válce, které prolisují vzorek. Pěna expanduje a dorůstá k vrchnímu plechu. Z boku plechu postupují plastové destičky, které drží tvar materiálu a posléze se odstraní. Po vytvrdnutí pěny je materiál pásovou pilou nařezán na desky požadovaných rozměrů. Ty jsou poté ponechány zchladnout, přičemž dobiehá i chemická reakce. Vychladnuté panely jsou poté expedovány. Schéma výroby je znázorněno na obrázku 24 (3).



Obrázek 24: Schéma typické výrobní linky pro produkci sendvičových panelů z PU resp. PU-PIR pěny. a – odvíjení spodního, resp. vrchního plechu, b – míchací hlava, která nanáší reakční směs, c – rostoucí pěna, d – postupující deska, e – chlazení materiálu a dobíhání reakce, f – řezání na panely (3)

Během výrobního procesu je třeba neustále kontrolovat a sledovat průběh reakce. Pěna musí přilnout na plech v době, kdy materiál ještě není vytvrdnutý. Je tedy nutné nastavit složení reakční směsi, rychlost jejího nanášení i rychlost pohybu plechů tak, aby se pěna dotkla vrchního plechu těsně před vytvrzením tak, aby byla zajištěna co nejlepší adheze. Proces je značně závislý i na vnějších podmínkách jako je teplota a atmosférický tlak a proto je velmi náročný na zkušenostech obsluhy. Pro určení správných parametrů výroby, posouzení kvality vstupních surovin, aktivity katalyzátorů apod. se v průmyslové praxi zavádí pro porovnávání zkoušky na měření charakteristických časů pěny při jejím testování. Jedná se o tzv. Cream time, Gel time, Rise time a Tack-free time. „Cream time“ je počátek expanze nadouvadla a start růstu pěny, což se projeví zakalením směsi. Okamžik, kdy dochází k síťování a pěna začne lepkat na dotek se nazývá „gel time“. Jako „rise time“ se označuje chvíle, kdy pěna už dále neroste. Konec reakce, který se projeví tím, že materiál je zcela tvrdý a nelepí, bývá

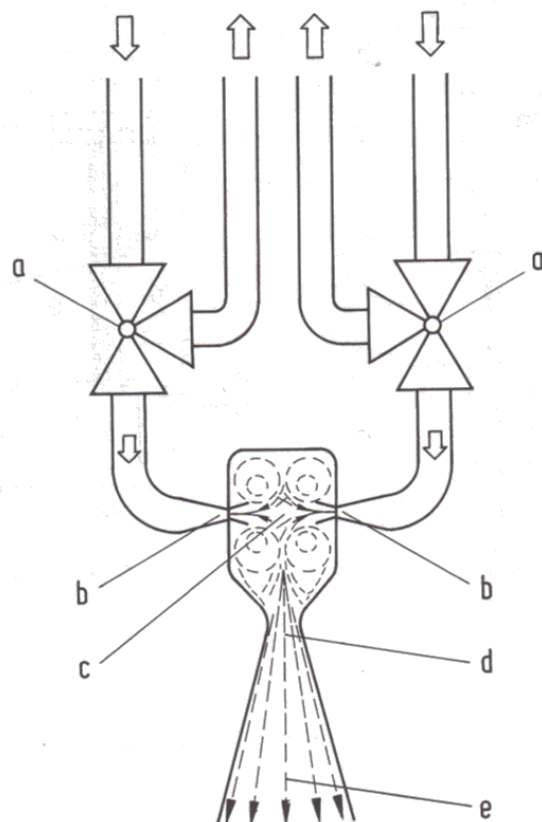
nazýván „tack-free“ time. Typický výškový profil rostoucí pěny v závislosti na čase je znázorněn na obrázku 25 (2).



Obrázek 25: Grafické znázornění typické závislosti výšky vzorku pěny na čase reakce. Zvýrazněné body značí charakteristické časy pěny. a – mix time, b – cream time, c – gel time, d – rise time, e – tack free time

3.2.2. Míchací proces

Míchací proces je jedním z klíčových kroků k zajištění vysoké a stabilní kvality. Polyurethanový systém se obvykle skládá ze 7 a více složek, které mají být postupně či najednou smíchány, aby došlo k reakci a vzniku pěnového materiálu. Do polyolu se obvykle nejprve vmíchají katalyzátory, retardéry, hoření, povrchově aktivní látky a voda a tato směs je poté těsně před nanesením na plech v míchací hlavě smíchána s isokyanátem (3). Pentan se do směsi z bezpečnostních důvodů zavádí obvykle až těsně před míchací hlavou. Schéma míchací hlavy je znázorněno na obrázku 26. Isokyanát s polyolem je zde pod tlakem zaváděn do míchací komory. Obě složky proudí do komory rychlostí až 150 m/s. Díky velmi vysoké kinetické energii dochází k jejich důkladnému promíchání (3). Tento způsob míchání je velmi obtížné reprodukovat v laboratorních podmínkách. Suroviny pro PU-PIR pěny připravené v laboratoři jsou obvykle míchány pomocí mechanických míchadel. Taková simulace sice přináší řadu úskalí z hlediska dostatečné efektivity promíchání, ale především zde probíhají jiné fyzikální procesy, které mohou mít vliv na výsledek experimentu. Tuto skutečnost je třeba mít na paměti zejména při sledování vlivu částicových aditiv na kvalitu pěny. Experimenty, které se v laboratoři jeví jako úspěšné, mohou mít při zkouškách na výrobní lince opačný efekt (43).



Obrázek 26: Schéma míchací hlavy. Písmeny jsou označeny důležité části. a – smíchání vstupních surovin s aditivou, b - zúžení pro zvýšení rychlosti surovin, c – komora, kde dochází k promíchání, d – vývod z komory, e – aplikace materiálu na určené místo (plech)

3.3. Ultrazvuk

Technologie využívající ultrazvuk, tedy zvuk s frekvencí vyšší než 20 kHz, nalézají v posledních desítkách let stále širší využití. Jedná se zejména o aplikace v analýze materiálů a jejich čištění, ale často už také v sonochemii a emulzifikačních nebo dispergačních míchacích zařízeních – a to i v průmyslovém měřítku.

3.3.1. Princip působení

Průchodem zvukového (mechanického) vlnění kapalným médiem dochází ke střídavému natahování a zkracování vzdálenosti molekul. Molekulová vzdálenost se v jednotlivých místech značně liší. Tam, kde je překročena určitá mez minimální vzdálenosti molekul, dojde k narušení van der Waalsových vazeb a vzniku kavitačních dutin. Při nízké intenzitě ultrazvuku (méně než $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) dutiny cyklicky mění svou velikost, ale jsou dlouhodobě stabilní. Pokud je intenzita ultrazvuku vyšší než $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, dojde vlivem dalšího působení ultrazvuku k růstu bublinky až do chvíle, kdy dosáhnou určité kritické velikosti (závisí na druhu kapaliny a frekvenci ultrazvuku) a nejsou schopny dále absorbovat energii. Následně dojde k implozi těchto bublinek, což způsobuje krátkodobý lokální nárůst teploty a tlaku.

Lokální proudění kapaliny (400 m/s), teploty až 5000 K s rychlostí její změny více než 10^9 K/s a tlak až 1000 atm jsou příčinou účinků ultrazvuku a jeho použití při dispergaci částic v kapalině, čištění, emulsifikaci apod. Emulze připravené s použitím ultrazvuku jsou

stabilnější než ty připravené klasicky a navíc zde klesá potřeba použití emulgátorů. Ultrazvukem je také ovlivněn průběh celé řady chemických reakcí, což bylo důvodem vzniku celého vědního oboru - sonochemie (44) (45).

3.3.2. Parametry ovlivňující účinek ultrazvuku

Efekt ultrazvuku může být ovlivněn několika parametry, zejména frekvencí a amplitudou ultrazvukového vlnění, teplotou, tlakem a viskozitou rozpouštědla a také způsobem aplikace ultrazvuku.

3.3.2.1. Amplituda

S rostoucí amplitudou při stejné frekvenci roste také rychlost poklesu a růstu intenzity napětí v médiu, což zvyšuje kavitační efekt. Dochází k účinnější dispergaci částic i emulzifikaci kapalin. Nicméně je nutné brát ohled na vlastnosti vzorku tak, aby nedocházelo k jeho rozkladu. Typické hodnoty amplitudy pro jednotlivé operace jsou uvedeny v tabulce 2. Ve viskózním médiu je nutné použít co nejvyšší amplitudy z důvodu bránění média průchodu ultrazvukových vln. V ultrazvukových přístrojích se amplituda nastavuje obvykle jako procento z celkového výkonu při určité frekvenci (44) (45).

Tabulka 2: Tabulka parametrů ultrazvukového vlnění pro různé aplikace (45)

Proces	Amplituda (μm)
Čištění	0,5 - 2
Intenzivní čištění	10 - 20
Dispergace/deaglomerace	20 - 60
Emulzifikace	20 - 60
Rozbíjení primárních částic	40 - 120

3.3.2.2. Frekvence

Kavitační efekt je pozorován spíše při nižších frekvencích ultrazvukového vlnění (v řádu desítek kHz) než ve vysokých frekvencích (v řádu stovek MHz). Při vysokých frekvencích se cykly poklesu a nárůstu tlaku opakují tak rychle, že nestihne dojít ke kavitaci. (46)

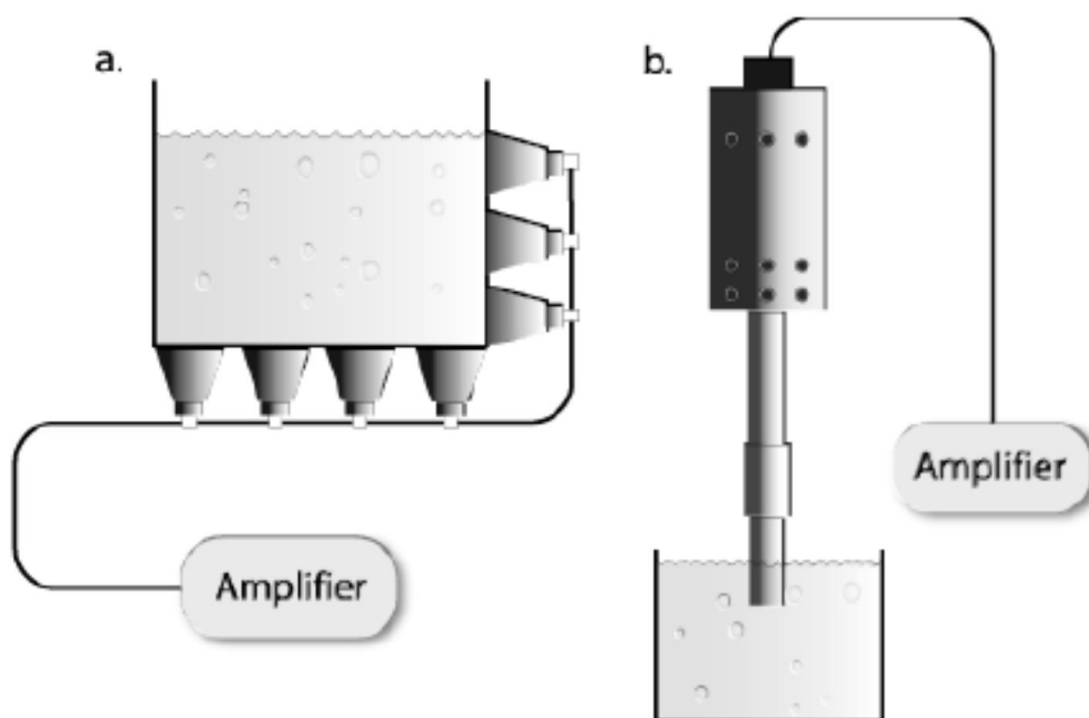
3.3.2.3. Médium

Ultrazvuk neovlivňuje polarita rozpouštědla (vzorku), avšak povrchové napětí a viskozita média znamená vyšší kohezní síly, které brání vzniku kavitačních dutin. Teplota média působí dvojím způsobem. Na jedné straně zvýšená teplota způsobuje větší difuzibilitu média a větší kmitání molekul, což vede ke snazšímu porušení vazeb a interakcí a tedy jednodušší vzniku kavitačních dutin. Na druhou stranu při teplotách blízcím se teplotě varu vzorku dochází k rychlému naplnění vakua v kavitačních dutinách parami média a jejich imploze není tak rychlá a efektivní. Pro každé použití ultrazvuku je proto nutné najít optimální teplotu. Podobný efekt jako teplota má i vnější tlak. Působení ultrazvuku za sníženého tlaku vede k jednoduššímu vzniku kavitačních bublinek v médiu. Naproti tomu při zvýšeném tlaku má zánik kavitačních dutin větší efekt (46).

3.3.3. Ultrazvukové technologie

Technologie mohou být založeny na přímé i nepřímé aplikaci ultrazvuku. Nepřímou aplikací rozumíme ultrazvukovou lázeň – vanu naplněnou vodou, která přenáší ultrazvukové vlnění ze zdroje na dně. Ultrazvukové vlnění musí překonat rozhraní mezi zdrojem a médiem v lázni a také materiál nádoby se vzorkem a tím ztrácí na intenzitě. Tato technologie je proto vhodná spíše pro méně náročné aplikace. Navíc ultrazvukové lázně mají většinou jen omezené možnosti v regulaci parametrů vstupního vlnění. Nejčastějším využitím takovýchto lázní jsou ultrazvukové čističky nádobí, nářadí a součástek a šperků. Za přímou aplikaci ultrazvuku je možné považovat ultrazvukovou sondu umístěnou přímo do nádoby s médiem. Ultrazvuková sonda může poskytnout až stokrát vyšší intenzitu vlnění než ultrazvuková lázeň. (46)

Generátor převádí napětí elektrické sítě na vysokofrekvenční elektrické napětí (obvykle 20kHz). Konvertor převede elektrickou energii a mechanické kmitání a tzv. booster zvýší amplitudu těchto kmitů. Hrot sondy přenesení energii na vzorek. Schéma ultrazvukové sondy a lázně je uvedeno na obrázku 27 (46).

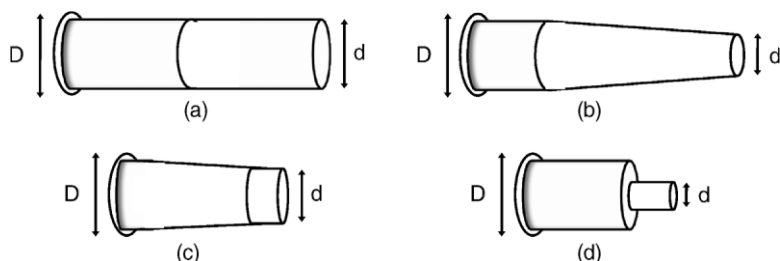


Obrázek 27: Obvyklé laboratorní ultrazvukové přístroje - a) ultrazvuková lázeň, b) přímá aplikace ultrazvukovou sondou. (46)

3.3.3.1. Hrot

Materiál, velikost a tvar hrotu mají výrazný vliv na množství přenesené energie. Nejčastějším materiálem pro výrobu hrotů ultrazvukových sond jsou titanové slitiny. Titanové slitiny dobře snášejí vysoké teploty, jsou odolné agresivním látkám a poměrně dobře i mechanickému oděru způsobeného působením ultrazvuku. Dalšími možnými materiály pro hroty jsou slitiny

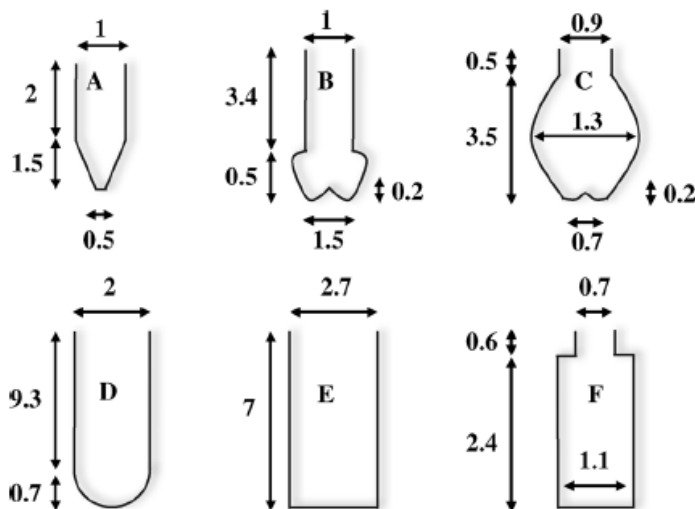
vanadu nebo hliníku. Nevýhodou těchto slitin je možnost kontaminace některých vzorků ionty kovu. Proto se pro některé vzorky používají hroty z křemenného skla. Sondy z křemenného skla sice nemohou znečistit vzorek ionty kovů, avšak mají menší účinnost přenosu energie na vzorek než sondy z kovových slitin. Proto se používají velmi zřídka. Tvar hrotu je také významným parametrem pro zajištění dostatečné účinnosti ultrazvukového zařízení. Na obrázku 28 jsou znázorněny typické tvary používaných hrotů. Pro zesílení signálu a účinnější přenos energie je důležitý poměr (46).



Obrázek 28: Obvykle používané tvary hrotů ultrazvukových sond. Hrot typu „d“ poskytuje nejúčinnější přenos signálu a jeho zesílení, nicméně pro většinu aplikací se pro svou jednoduchost a aplikovatelnost používá hrot typu „b“. (46)

3.3.3.2. Tvar nádoby

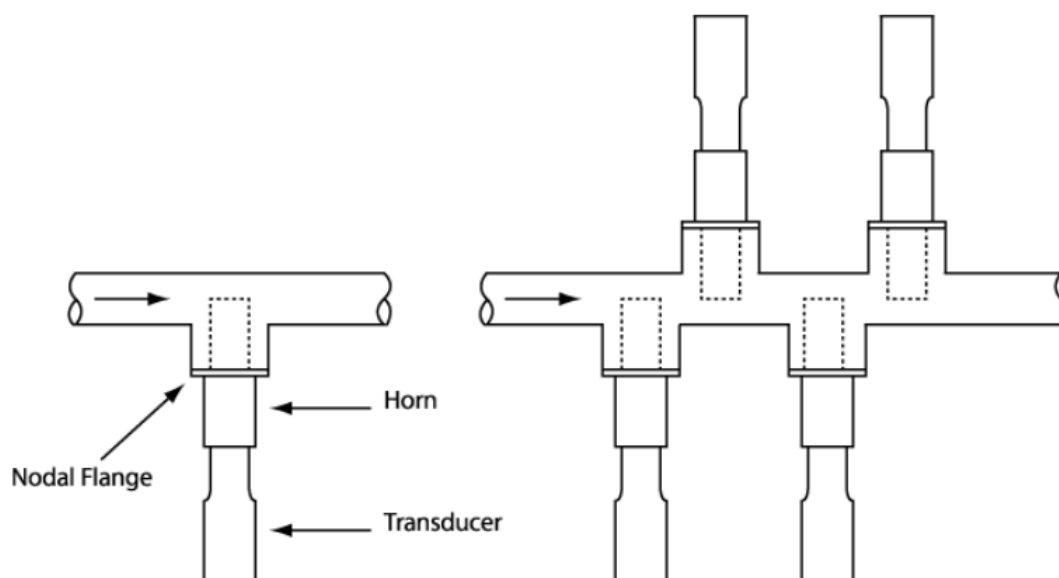
Základní podmínkou úspěšnosti každé přípravy nebo technologie využívající ultrazvuku je zamezení kontaktu hrotu sondy se stěnou nádoby. Na druhou stranu prostor mezi hrotem a stěnou musí být co nejmenší, protože intenzita ultrazvuku výrazně klesá se vzdáleností od hrotu, obzvláště pak ve viskózních médiích. V malém prostoru dochází k účinnějšímu efektu kavitace a navíc při působení ultrazvuku na vzorek s dispergovanými částicemi dochází častěji k jejich vzájemným kolizím a desintegrace je tak účinnější (46). V článku (47) sledují mimo jiné vliv tvaru nádob na účinnost ultrazvuku. Na obrázku 29 jsou znázorněny zkoušené nádoby. Bylo prokázáno, že v nádobách označených písmeny A, B, C je účinnost kavitace největší. Naopak nádoba F poskytovala nejhorší výsledky (47).



Obrázek 29: Tvary nádob pro ultrazvukové sondy. Ultrazvuk má nejefektivnější účinek v nádobách A-C (47).

3.3.1. Průmyslové aplikace

Ultrazvuk a jeho využití není jen otázkou výzkumných center a laboratoří, ale stále častěji je již součástí průmyslových technologií. Pro využití v průmyslu je obvykle třeba mnohem většího výkonu a objemu média, na které je působeno ultrazvukem. Nejčastěji se proto využívá průtočných ultrazvukových zařízení. Kapalina proudí skrz trubici, do které je zavedena ultrazvuková sonda. Výkon, lze kromě parametrů vlnění ovlivnit také počtem sond a rychlosti proudění kapaliny. Princip technologie je znázorněn na obrázku 30 (48).



Obrázek 30: Průtočný systém pro využití ultrazvuku v průmyslovém měřítku (48)

3.3.2. Využití ultrazvuku pro emulzifikaci

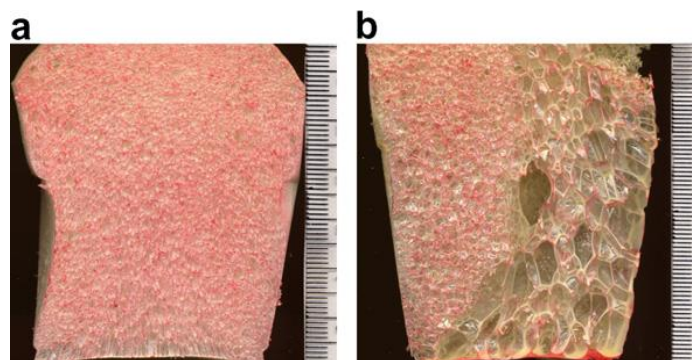
Jedním z možných využití ultrazvukového vlnění je příprava emulzí. Princip působení ultrazvukového vlnění na kvalitu emulzí nebyl doposud zcela objasněn. Bylo však prokázáno, že pomocí ultrazvuku lze dosáhnout vyšší stability emulzí a menších velikostí dispergované fáze než při mechanickém míchání. V některých případech je dokonce možné vyhnout se použití povrchově aktivních látek. Energetická náročnost procesu je navíc obvykle nižší energie spotřebovaná při využití mechanického míchání. S rostoucím výkonem ultrazvuku roste i účinnost emulzifikace a dispergované částice jsou menší. Obvyklá frekvence ultrazvuku pro účely přípravy emulzí je 20 kHz (49) (50). Ve viskózním prostředí je účinnost ultrazvuku nižší a proto je obtížnější dosáhnout stejně kvalitní emulze jako v prostředí s nižší viskozitou. Stejný efekt má i vysoké povrchové napětí na fázovém rozhraní dispergovaných částic a disperzním prostředí (51). Použitím vhodné povrchově aktivní látky a ultrazvukového vlnění je možné připravit stabilní emulze s velikostí dispergovaných částic cca 20 – 200 nm, tedy tzv. nanoemulze (52).

3.3.3. Vliv ultrazvuku na vlastnosti pěnových materiálů

Podle (38), kde je popsán model nukleace a růstu pěny, působení ultrazvuku na reakční směs během nukleace vede k menším buňkám pěny a tedy nižší tepelné vodivosti. Tvrdá PU pěna připravená v experimentech, které to dokazují, je napěňována fyzikálně – CO₂ rozpuštěné v reakční směsi nebo freonem CFC 11. K některým vzorkům byla přidána do polyolu i voda

a byly tak napěné částečně i chemickým způsobem – CO_2 vznikajícím reakcí isokyanátu s vodou podle rovnice na obrázku 8. Je zde sledována závislost vlastností pěny na způsobu napěnění a tlaku nasycení CO_2 v reakční směsi, ale i vliv působení ultrazvuku na směs během nukleace. Směs byla připravena standardním způsobem a mechanicky smíchána. Po promíchání bylo na formu s reakční směsí působeno ultrazvukovým vlněním s frekvencí 20 kHz. Nukleační efekt ultrazvuku byl pozorován ve všech případech. Všechny vzorky připravené s použitím ultrazvuku měly menší velikost buněk než pěny připravené bez použití ultrazvuku - při napěňování jakýmkoli způsobem. Autoři nukleační efekt ultrazvuku přisuzují kavitaci. Díky kavitaci dochází snadněji k překonání energetické bariéry pro vznik zárodku, zvýšení jejich počtu a jemnější pěně. Dalším důvodem může být i snížení viskozity reakční směsi (38). Za zmínku stojí fakt, že ve všech experimentech byla pěna připravena s použitím fyzikálního nadouvadla (alespoň částečně).

Autoři článku (53) sledovali vliv ultrazvuku na vlastnosti pěny připravené napěněním chemicky a došli poněkud k jiným výsledkům. Ve své studii zaměřené na cílené ovlivnění porosity tvrdých PU pěn pro využití v tkáňovém inženýrství působili ultrazvukem na pěnu během její nukleace a růstu (20 min, režim 2 min on, 1 min off). V práci byl sledován i vliv parametrů ultrazvukového vlnění (intenzita, frekvence) na vlastnosti pěny. Při aplikaci ultrazvuku na pěnu zde byl pozorován opačný vliv než v článku (38). Pěna měla nepravidelnou strukturu s většími póry než bez ultrazvuku. S rostoucí frekvencí a intenzitou ultrazvuku byla změna patrnější. Autoři tento jev také přičítají kavitaci. Do kavitačních dutin difunduje CO_2 a vznikají a rostou bubliny. Při vyšší energii ultrazvuku dosáhnou bubliny snáze kritické velikosti a jejich růst pokračuje. Na základě tlakového spádu difunduje plyn z menších bublinek do větších a tím se struktura pěny stává nepravidelnou jak je patrné z obrázku 31 na následující straně (53). Autoři stejný vliv ultrazvuku potvrdili i v práci (54), kde sledovali vliv vzdálenosti vzorku pěny od ultrazvukové sondy. Byl zde prokázán vliv polohy vzorku vzhledem uzlovým bodům ultrazvukového vlnění na porositu pěny (54). Srovnání rozdílných výsledků experimentů v článku (38) a (53) resp. (54) přináší několik zajímavých poznatků. Pěna v článku (38), kde byla s pomocí ultrazvuku připravena pěna s menší velikostí pórů, byla napěněna fyzikálními nadouvadly. Naopak pěnu, kterou autoři připravili v článku (53), napěnil oxid uhličitý vznikající reakcí isokyanátu s vodou. Ultrazvuk tedy pravděpodobně zmenšuje póry pěny nadouvanými pouze chemicky. Tento jev je možná způsoben tím, že v případě fyzikálního nadouvadla je v reakční směsi k dispozici více rozpuštěného plynu, který tedy může okamžitě expandovat do mnoha kavitačních bublinek. Bublinek o kritické velikosti tedy vznikne více, v kratší časový usek než v případě působení ultrazvuku na pěnu nadouvanou chemicky. Při chemickém nadouvání, totiž musí nejprve proběhnout reakce isokyanátu s vodou a uvolnit se CO_2 . Koncentrace plynu ve směsi nemusí být rovnoměrná. Do některých kavitačních dutin tedy ihned difunduje dostatek plynu k dosažení kritické velikosti bubliny, jiné naopak zaniknou. Nerovnoměrnost velikostí bublinek poté vede k další difúzi plynu do větších bublin na základě tlakového spádu a jejich spojování do větších celků. Struktura pěny je díky tomu nerovnoměrná a velikost bublin větší. Dalším možným vysvětlením rozdílného vlivu ultrazvuku na strukturu pěny v experimentech (38) a (53) je doba působení ultrazvukového vlnění. V článku (53) bylo na pěnu působeno během celého růstu. Jelikož struktura pěny nesouvisí jenom s nukleací ale je závislá i na stabilitě systému, je možné, že ultrazvuk zárodky pěny sice nukleoal, ale poté i rozbíjel stěny vznikajících bublinek, které se tímto spojovaly do větších celků.



Obrázek 31: Fotografie znázorňující vliv ultrazvuku na kvalitu pěny a) standard b) pěna, na kterou bylo během reakce působeno ultrazvukem (53)

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Úvod do problematiky

V průmyslu polyurethanových pěn je hlavní snahou výrobců zajistit stabilně kvalitní izolační vlastnosti vyráběných produktů. V experimentální části práce byl ověřen a objasněn účinek vzorku FD, který z nejdříve neznámých důvodů zjemňoval strukturu PU-PIR pěny a vedl k nižší tepelné vodivosti. Kvůli vysoké ceně není FD vhodný pro zařazení do receptury pro výrobu PU-PIR pěn. I z těchto důvodů byl zkoumán účinek dalších aditiv a efekt ultrazvukového působení na připravovanou pěnu. Provedené experimenty a zákonitosti nejsou nikde dříve v literatuře popsány a během práce bylo tedy třeba najít optimální postup přípravy vzorků a objasnit zjištěné souvislosti.

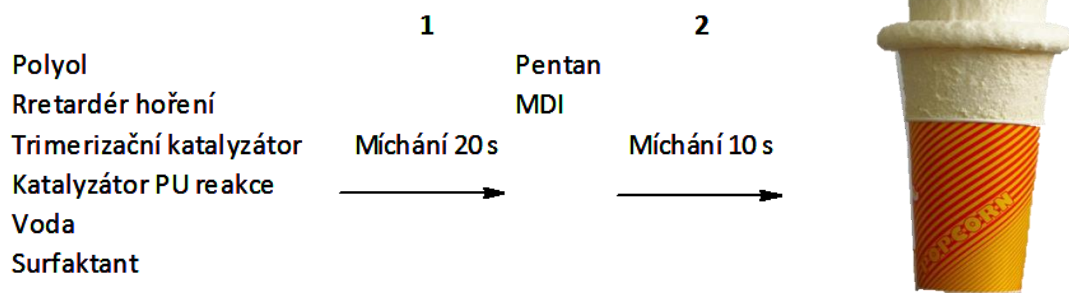
Pro posouzení vlivu aditiv a ultrazvuku byly prováděny tzv. kelímkové testy na základě receptury a zkušeností společnosti Kingspan a.s. Z takto připravených pěn byly poté odebrány vzorky pro další analýzu – optickou mikroskopii, infračervenou spektroskopii (IR), diferenční skenovací kalorimetrii (DSC). Pomocí sondy pro měření tepelné vodivosti (měření v R&D Centre Kingspan v Hradci Králové) byly posouzeny izolační vlastnosti vybraných vzorků. Vliv vzorku FD na velikost částic v emulzi byl ověřen pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS).

4.2. Příprava vzorků

4.2.1. Kelímkové testy

Vzorky PU-PIR pěny byly připraveny podle standardní metodiky společnosti Kingspan a.s. – tzv. kelímkové testy. Tento druh zkoušení materiálu se běžně používá během výroby PU-PIR panelů pro rychlé a základní posouzení kvality produktu. Spočívá v připravení PU-PIR pěny v papírovém kelímku. Postup přípravy a výsledná pěna není sice zcela stejná jako z výrobní linky, nicméně porovnáním vzorků se standardním je možné získat představu o změnách v její kvalitě. Tyto testy se provádí pravidelně pro kontrolu výrobního procesu a vstupních surovin spolu s novou dodávkou.

K určitému množství aromatického polyesterového polyolu v papírovém kelímku o objemu 1 litr bylo postupně přidáno určité množství, katalyzátorů, retardéru hoření, surfaktantu a vody. Složení směsi odpovídá průmyslově vyráběné PU-PIR pění pro sendvičové panely, podléhá utajení a nemůže být proto v textu uvedeno. Připravená směs byla poté míchána po dobu 20 s mechanickým míchadlem při 2500 ot./min. K viskózní směsi bylo poté přilito určité množství pentanu a MDI. Směs byla míchána stejným způsobem po dobu 10 s. Po zamíchání byl kelímek rychle vyjmut z míchadla a směs zreagovala za vzniku pěnového materiálu. Po vytvrdnutí a vychladnutí kelímku byla vrchní část pěny (1 cm) nad okrajem kelímku seříznuta a z této výšky byly odebrány i tenké řezy pro další analýzu. Schematicky je postup znázorněn na obrázku 32 na následující straně.



Obrázek 32: Schéma přípravy kelímkových testů pěny

4.3. Použité metody analýzy struktury a vlastností PUR pěn

4.3.1. Infračervená (IR) spektrometrie

Infračervená spektrometrie analyzuje vzorek tvaru spektra absorpce záření infračerveného záření (záření o vlnočtech 12500 až 20 cm^{-1}) způsobené změnou vibračně rotačních stavů molekul. Poloha absorpčních maxim (píků) je charakteristická pro určitou funkční skupinu. Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR) může pracovat na principu odrazu záření na rozhraní fází mezi diamantovým krystalem a měřeným vzorkem – tzv. metoda attenuated total reflection (ATR). FTIR ATR je nejlépe vhodná pro charakterizaci polymerních materiálů (55). Metoda FTIR ATR byla pro analýzu tvrdých polyurethanových pěn použita například v práci popsané v článku (28), kde bylo touto metodou potvrzeno, že nanočástice nejsou chemicky vázány ve struktuře tvrdé PU pěny. Zde bylo měření provedeno na přístroji Bruker Tensor 27 s diamantovým krystalem. Rozlišení bylo nastaveno na 4 cm^{-1} a počet skenů na 32. Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programu OMNOVA.

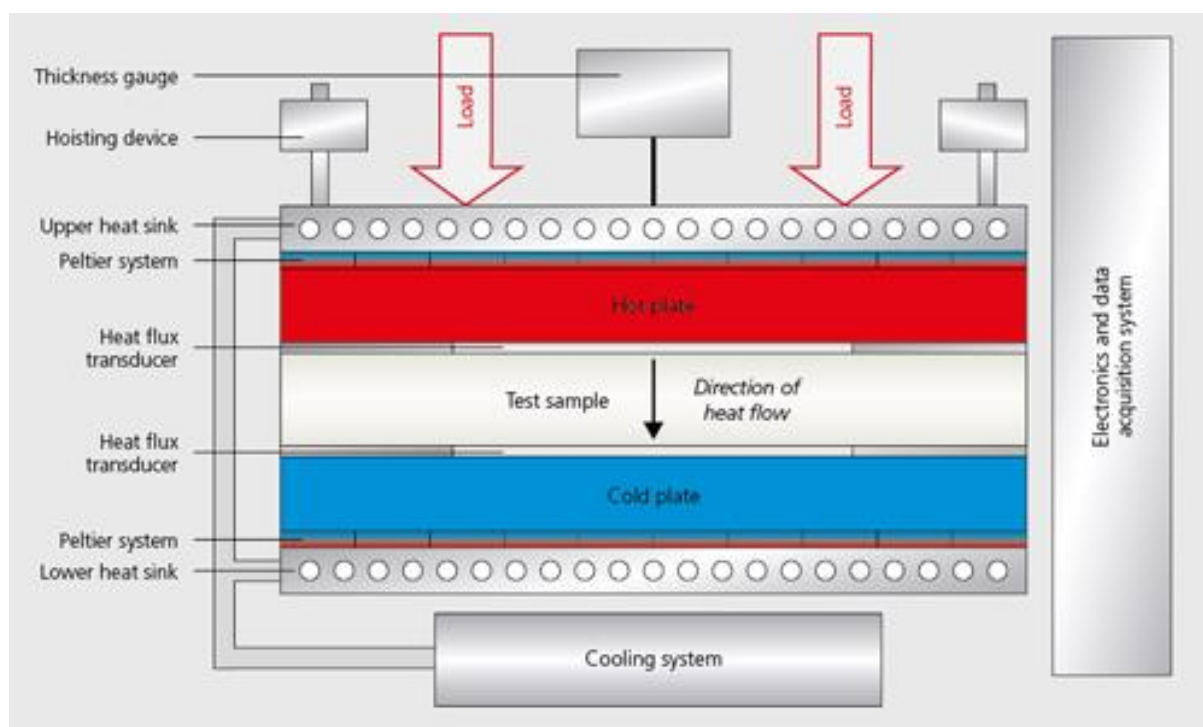
4.3.2. Analýza struktury pěny – optická mikroskopie

Tvrdé PU-PIR pěny mají uzavřenou strukturu pórů. Pro zjištění jejich velikosti tedy není možné využít metody obvykle používané pro analýzu struktury např. měkkých pěn, jako jsou různé rtuťové nebo průtokové analyzátory pórovitosti apod. Velikost a struktura pórů je velmi dobře patrná na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu. Tímto způsobem lze sledovat například i kvalitu distribuce plniva (16) (17). Velikost buněk tvrdých PU-PIR pěn se pohybuje od $75 - 200\text{ }\mu\text{m}$. Pro rychlé, ale přitom dostatečné, posouzení velikosti lze tedy využít i optické mikroskopie. Optický mikroskop dokáže zaostřit obraz pouze v jedné rovině, velikost některých objektů může být proto zkreslená. Metoda nicméně poskytuje základní informaci o struktuře materiálu. Posouzení velikosti buněk pěny může být buď vizuální, případně lze pomocí programu pro obrazovou analýzu vypočítat například i distribuci velikosti buněk. Pro srovnání vzorku pěny vzhledem ke standardu je tato metoda dostačující a byla použita například v práci (30), kde byl sledován vliv TiO_2 na vlastnosti tvrdé PU pěny. Pro svou jednoduchost, rychlost a dostupnost měření byla z důvodu velkého množství vzorků zvolena pro měření velikosti pórů pěn připravených v této práci metoda optické mikroskopie spolu s obrazovou analýzou snímků. Byl použit optický mikroskop Olympus BX50, vybaven objektivy LMPlamFI $10\times/0,50$ Japa a LMPlamFI $4\times/0,50$ Japa

a fotoaparátem Olympus Camedia C5060. Obrazová analýza byla provedena pomocí programu Analysis a volně šiřitelného programu ImageJ, který byl původně určen pro využití v hematologii. Software převede mikroskopický snímek na binární formát a po nastavení měřítka spočítá průměrnou velikost vyznačených částic (bublin pěny) a stanoví jejich distribuci (56). Je třeba také zohlednit, že obrazová analýza mikroskopických snímků není zcela reprodukovatelná metoda stanovení velikosti buněk. Je závislá na kvalitě pořízených snímků i na nastavení programu pro výpočet velikosti částic. Spolu s individuálním vizuálním posouzením kvality připravených vzorků a porovnáním se standardem však poskytuje základní představu o struktuře pěny a jejích změnách.

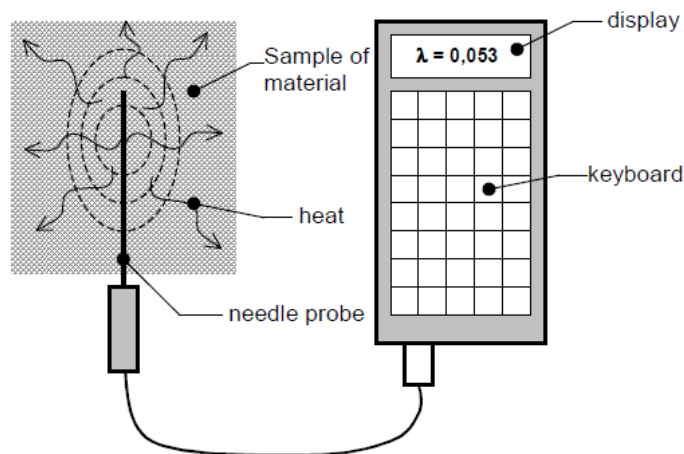
4.3.3. Měření tepelné vodivosti

Vzhledem k využití je tepelná vodivost jednou z nejvíce sledovaných vlastností tvrdých PU resp. PU-PIR pěn. Existuje více metod stanovení součinitele tepelné vodivosti materiálu λ . K běžně používaným způsobům stanovení patří tzv. metoda desky a metoda horkého drátu. V případě deskové metody se vzorek vkládá mezi dvě plochy, z nichž jedna je vyhřívána a druhá naopak chlazená. Z množství dodaného tepla v okamžiku ustálení teploty mezi vyhřívanou a chlazenou plochou se vypočítá tepelná vodivost vzorku. Schéma přístroje je uvedeno na obrázku 33. Metoda je velmi často používána pro vzorky izolačních materiálů, je však poměrně náročná na velikost vzorků a měření vyžaduje značné množství času (57).



Obrázek 33: Schéma přístroje pro měření tepelné vodivosti deskových vzorků (58)

Pro rychlejší stanovení tepelné vodivosti menších vzorků je vhodnější metoda horkého drátu. Do vzorku je zapíchnuta sonda, která slouží jako zdroj tepla a zároveň teplotní čidlo (viz obrázek 34 na další straně). Měří se teplota sondy v závislosti na dodané tepelné energii, z čehož je poté vypočítána tepelná vodivost materiálu (57). Měření tepelné vodivosti vzorků připravených v této práci bylo provedeno na přístroji ISOMET 104 firmy Applied Precision.



Obrázek 34: Schéma přístroje pro měření tepelné vodivosti pomocí vpichovací sondy (57)

4.3.1. Měření velikosti částic v emulzi

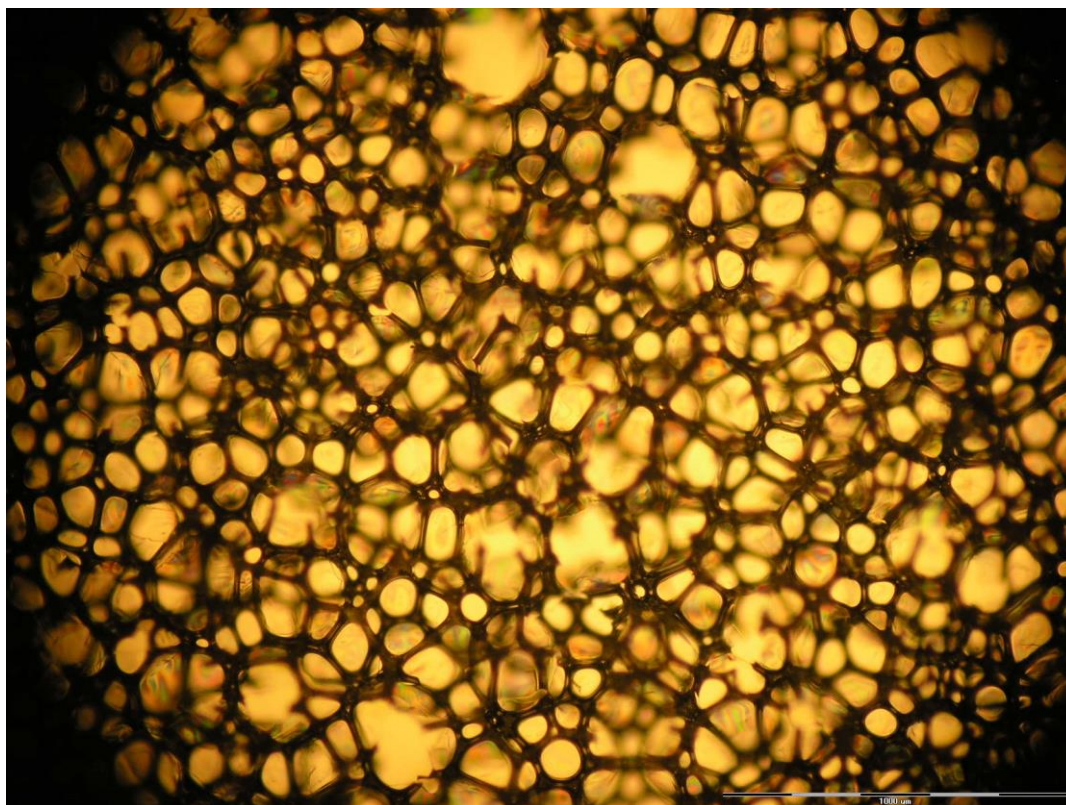
Pro měření velikosti částic v emulzi se obvykle využívá metoda dynamického rozptylu světla (DLS – dynamic light scattering). Měřením intenzity rozptýleného laserového paprsku je zaznamenávána rychlost Brownova pohybu částic v suspenzi nebo emulzi. Na základě známé viskozity disperzního prostředí je poté zjištěna velikost částic. Metodou DLS však není možné měřit velmi zakalené nebo koncentrované roztoky, které je proto nutné zředit (59). V této práci bylo měření provedeno na DLS přístroji značky ZETASIZER.

4.4. Výsledky a diskuze

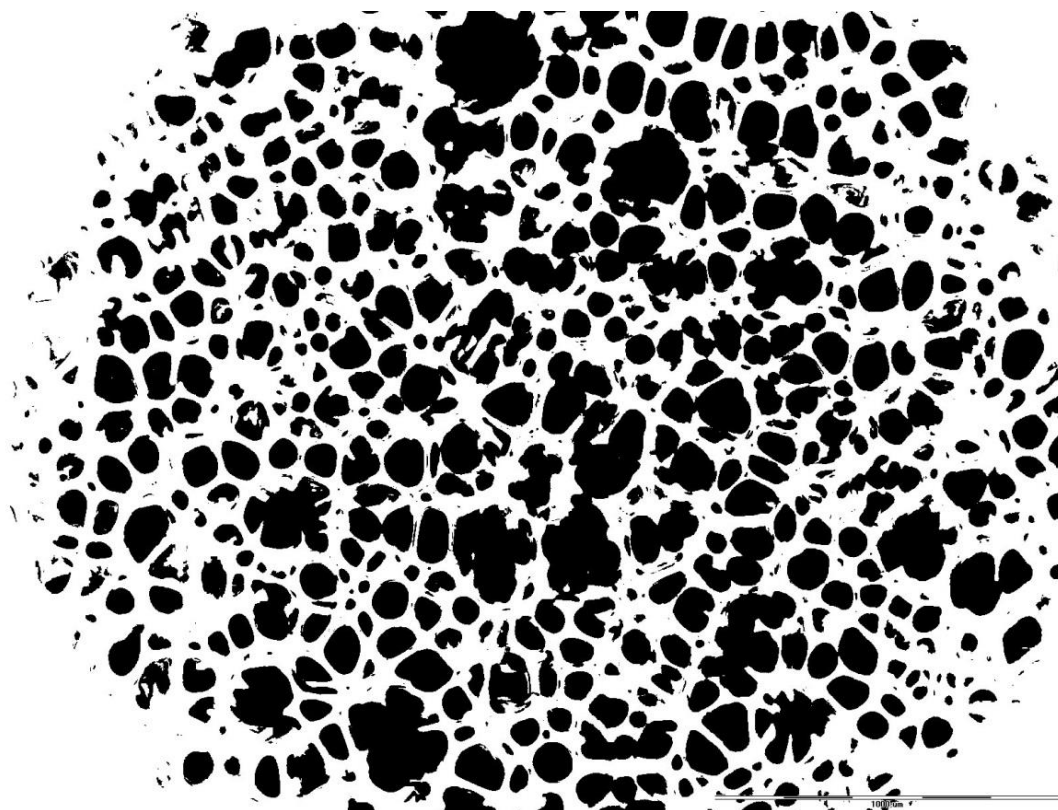
Informace o vlivu FD (vzorec na obrázku na straně 50) na strukturu tvrdé PU-PIR pěny pocházela od společnosti Kingspan a.s. Během jejich dřívějšího výzkumu bylo zjištěno, že přidáním malého množství FD (cca 0,75 – 1 % hm. vzhledem k polyolu) do směsi pro výrobu PU-PIR pěny dojde ke zjemnění její struktury a poklesu tepelné vodivosti. Podle sdělení Kingspan a.s. měl přídavek většího množství FD opačný efekt. Ve studované literatuře nebyl nikde dříve účinek podobných sloučenin na vlastnosti PU pěn popsán.

4.4.1. Analýza mikroskopických snímků vzorku FD

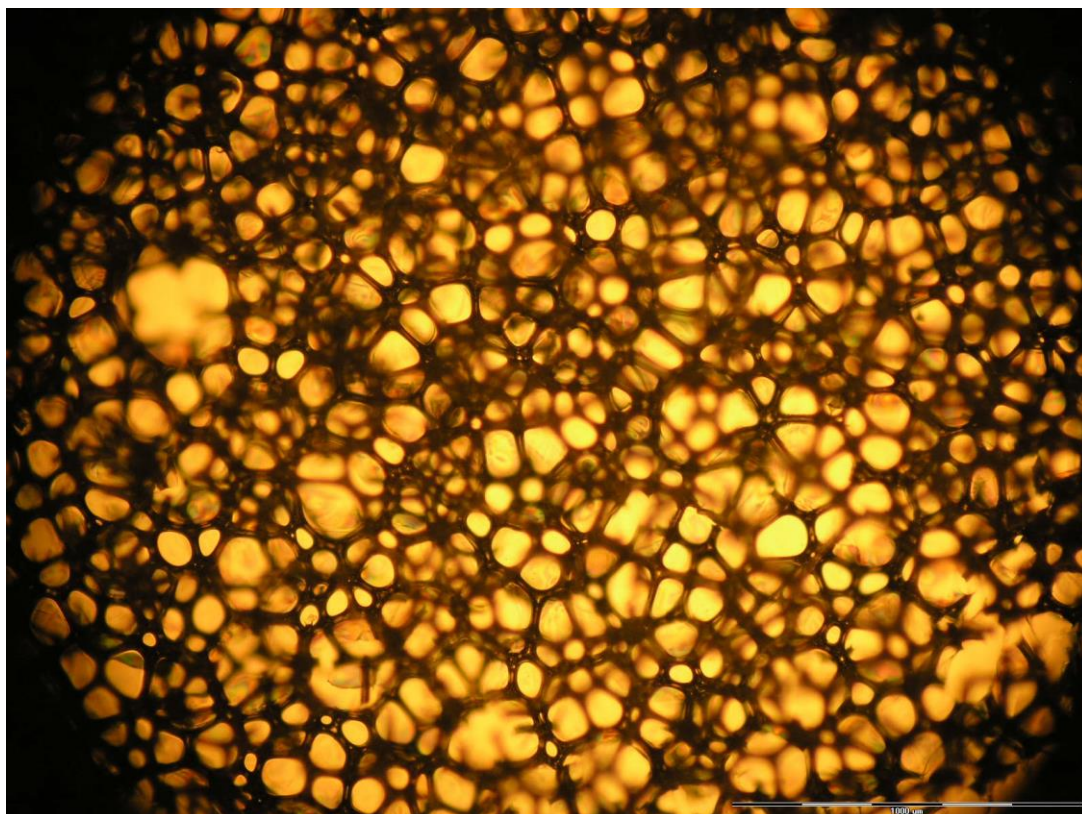
Účinek FD byl potvrzen analýzou mikroskopických snímků řezu pěny připravené metodou kelímkového testu. Byla zvolena koncentrace FD 0,27; 0,81 a 2,43 % hm. vzhledem k polyolu. (Není-li uvedeno jinak, jsou všechny hodnoty koncentrace v následujícím textu uvažovány jako hmotnostní koncentrace vzhledem k polyolu.) Poněkud neobvyklá řada koncentrací byla zvolena z důvodu původní myšlenky využití statistických metod. FD byl přidán do polyolu spolu s dalšími aditivy před mícháním směsi. Struktura pěny a mikroskopické snímky byly vizuálně posouzeny a podrobeny obrazové analýze. Jemnější struktura pěny byla pozorována při koncentraci 0,81 % FD (mikroskopické snímky vzorku pěny po přidání FD v konc. 0,81 % v porovnání se snímky standardu jsou uvedeny na obrázcích 35 - 38).



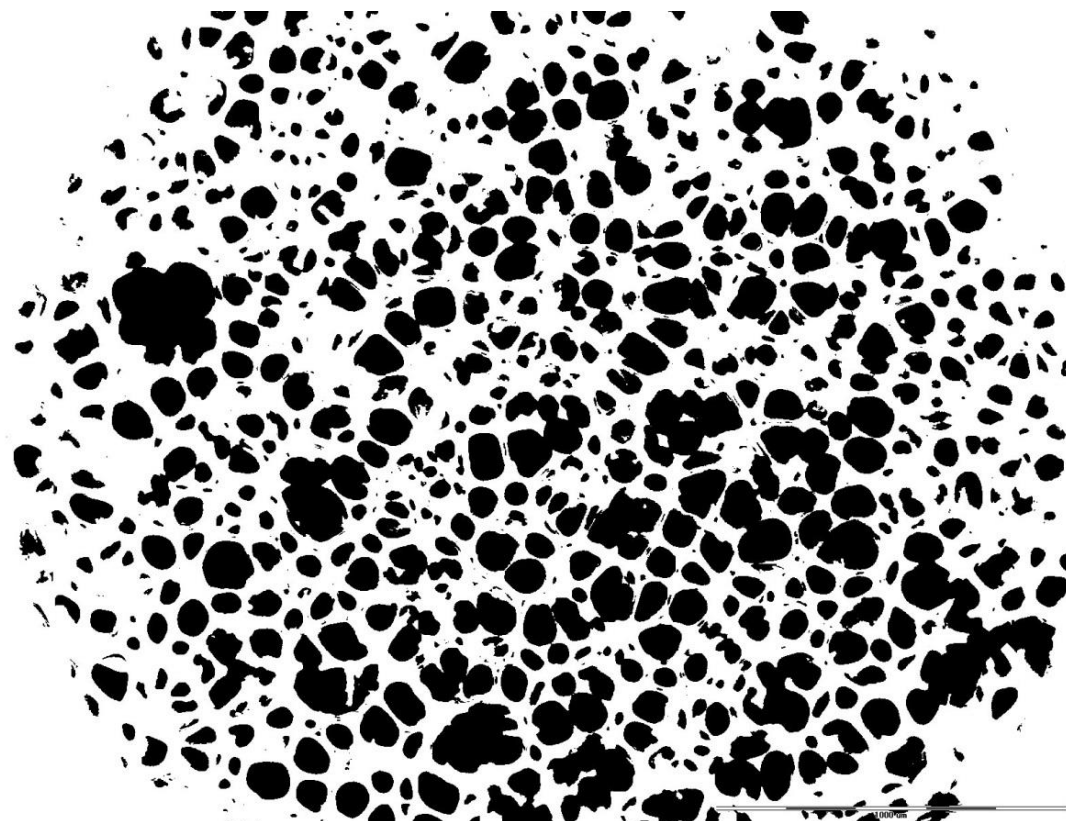
Obrázek 35: Mikroskopický snímek standardu pěny



Obrázek 36: Snímek standardu upravený pro výpočet velikosti buněk pěny

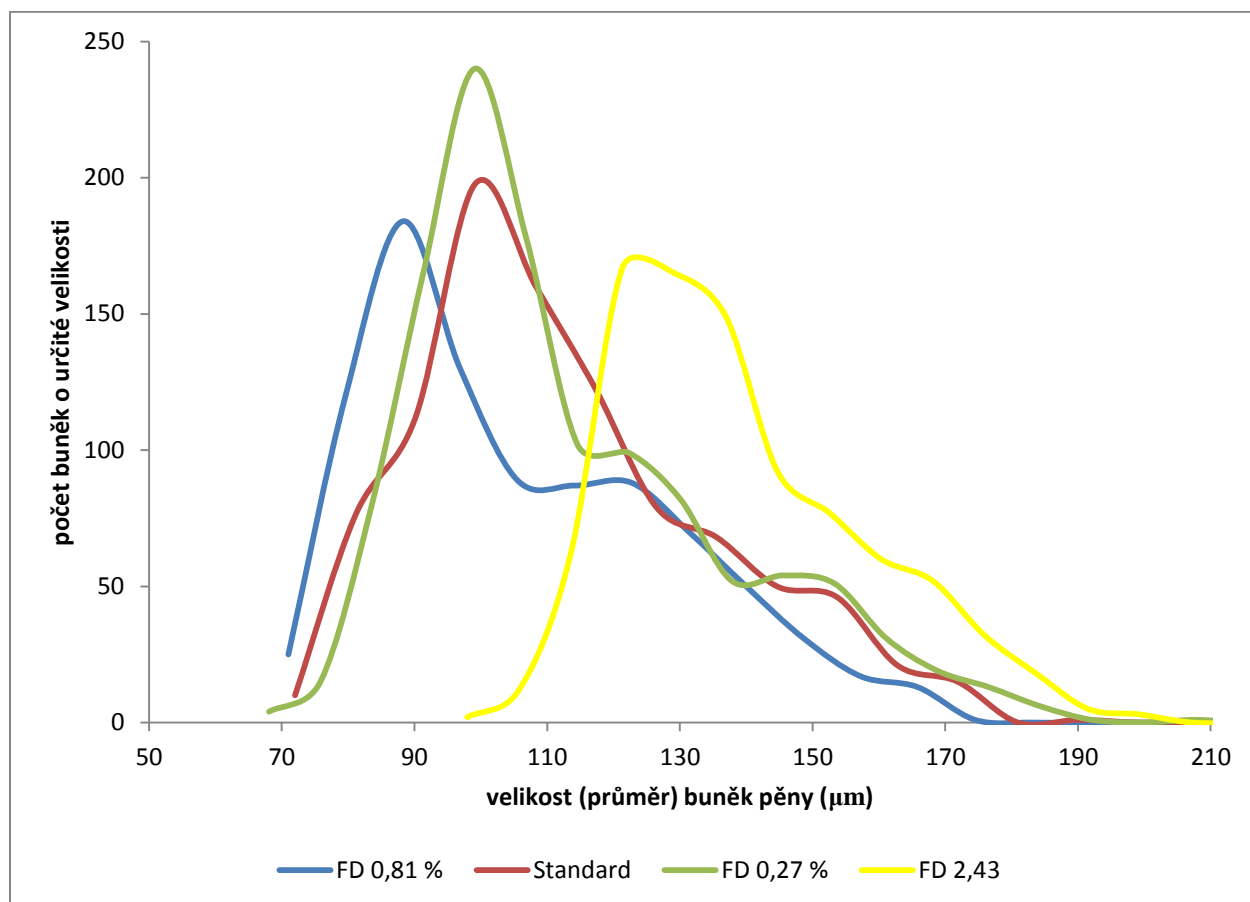


Obrázek 37: Vzorek pěny s přídavkem FD v koncentraci 0,81%



Obrázek 38: Snímek vzorku pěny s přídavkem FD v koncentraci 0,81 % upravený pro obrazovou analýzu

Mikroskopické snímky byly podrobeny obrazové analýze. Touto metodou byla stanovena průměrná velikost buněk pěny a distribuce jejich velikosti (znázorněno v na obrázku 39). V tabulce 3 jsou uvedeny průměrné hodnoty velikosti buněk pěny - aritmetický průměr a modus, který ukazuje nejvíce zastoupenou velikost. Pěna se vzorkem FD v koncentraci 0,81 % vykazovala jemnější strukturu. V Distribuci velikosti částic při FD koncentraci 0,27 % nebyla pozorována výrazná změna oproti standardu a při koncentraci 2,43 % měly buňky pěny větší velikost.



Obrázek 39: Graf distribuce velikosti buněk pěny standardu ve srovnání s obdobnými grafy pro vzorek FD v koncentracích 0,27; 0,81 a 2,43 %

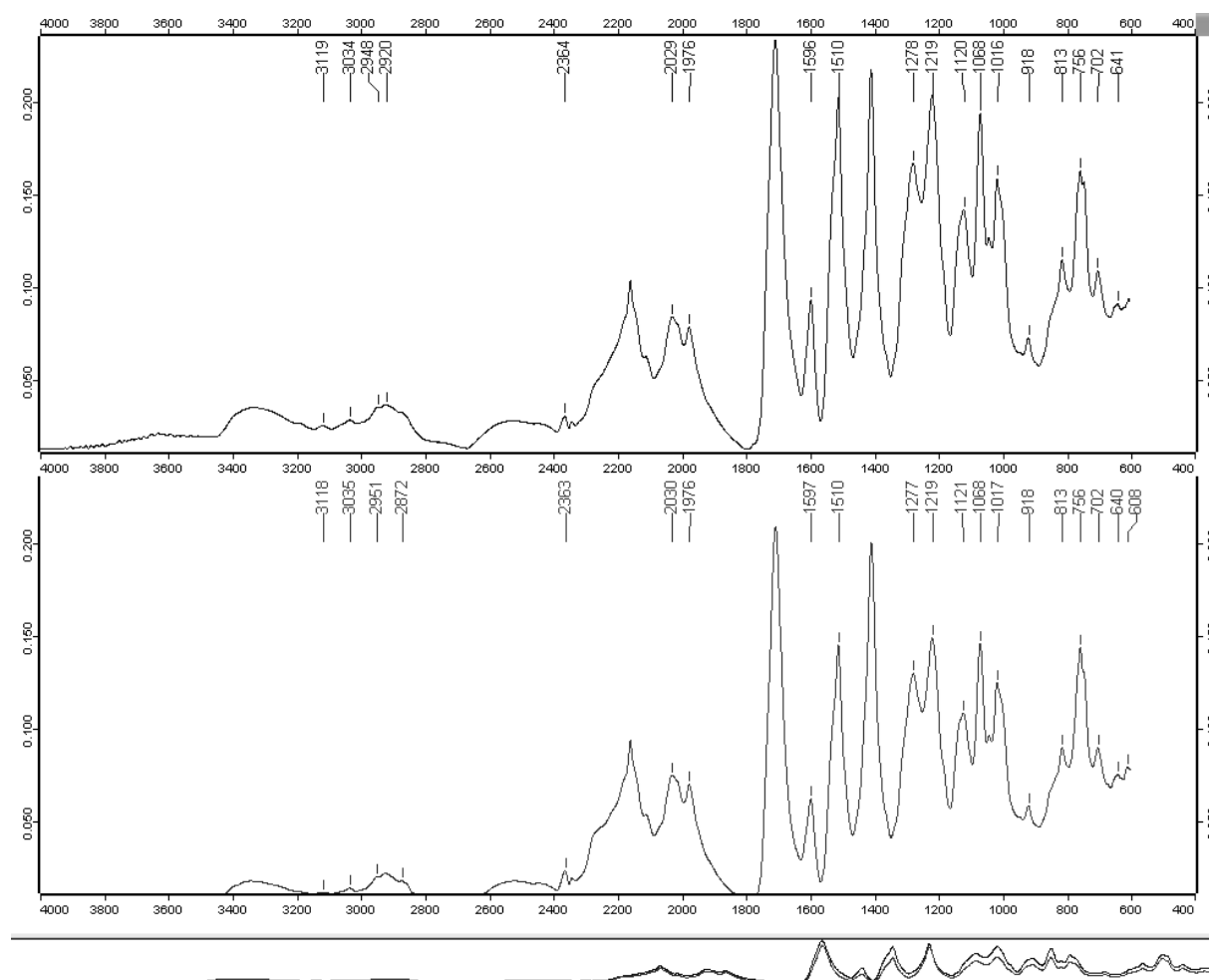
Tabulka 3: Velikost buněk vzorků pěny s aditivací FD stanovené obrazovou analýzou a jejich tepelná vodivost

Vzorek	velikost buněk (aritmetický průměr) (μm)	velikost buněk (modus) (μm)
Standard	116,5	103,0
FD 0,27 %	113,1	99,8
FD 0,81 %	109,7	88,3
FD 2,43 %	143,6	127,0

4.4.2. Infračervená spektrometrie pěny s aditivací FD

Předpoklad, že FD působí na fyzikální bázi, byl potvrzen infračervenou spektroskopií (IR). Stanovená spektra pro vzorek s FD a standard jsou prakticky totožná (viz obrázek 40 na další straně), což značí, že chemická struktura obou vzorků byla stejná.

Část spektra v rozmezí vlnočtů $2400 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ náleží diamantovému krystalu a neznačí žádnou funkční skupinu vzorku. Pík na pozici vlnočtu 1718 cm^{-1} značí $\text{C}=\text{O}$ skupinu, $1596-7 \text{ cm}^{-1}$ aromatické jádro, 1510 cm^{-1} a oblast kolem 3300 cm^{-1} N-H vazbu, 1411 cm^{-1} PIR, 1278 a 1219 cm^{-1} C-N vazbu oblast $1120 - 1016 \text{ cm}^{-1}$ C-O vazbu. Ve spektru není patrný pík pro vazby s fluorem – spektrum měřeného vzorku se prakticky shoduje se standardem. FD se tedy patrně neúčastní chemických reakcí, ale působí na fyzikálním principu. V pění byl FD pravděpodobně spolu s pentanem a CO_2 ve formě par v buňkách pěny a během přípravy vzorku pro měření IR unikl do ovzduší.



Obrázek 40: FTIR spektra vzorků pěn standardu (nahore) a s aditivací 1 % hm. FD (dole).

Možným vysvětlením účinku FD je působení ve smyslu povrchově aktivní látky tak, jak je popsán účinek perfluorovaných sloučenin s krátkým řetězcem v článku (36). Vzorek FD pravděpodobně působí jako povrchově aktivní látka, napomáhá lepší distribuci pentanu v reakčním systému a spolu se silikonovým surfaktantem stabilizuje vznikající pěnu. Výsledná velikost buněk pěny je tak nižší a klesne i tepelná vodivost. Mechanismu účinku FD napovídá i jeho optimální koncentrace v polyolu. Pro povrchově aktivní látky v PU-PIR pěnách je typické, že kvalitu pěn zlepšují v určité koncentraci, ale v nadbytku mají efekt opačný. Jejich koncentrace ve stěnách rostoucí bubliny totiž s jejím zvětšováním dostatečně nepoklesne. Proti růstu buňky nepůsobí síla způsobená zvýšením povrchového napětí ve stěně buňky a buňka tak praskne nebo se při svém zvětšování spojí s jinou.

4.4.3. Vliv FD na velikost částic v emulzi hexan-voda

Předpoklad povrchové aktivity vzorku FD byl potvrzen metodou DLS. Z důvodu mléčného zakalení a neprůhlednosti emulze pentanu v polyloleu nebylo možné provést měření přímo. V produkci PU-PIR pěn dle receptury Kingspan a.s. je použit n-pentan s bodem varu 36,5 °C, který je navíc velmi těkavý. Pro posouzení vlivu vzorku FD na velikost částic v emulzi byl proto zvolen systém hexanu dispropogovaného ve vodě. Byla připravena emulze 10 hm. % hexanu ve vodě (20 s míchána mechanickým míchadlem při 2500 ot./min) – vzorek A. Ke vzorku B bylo před promícháním přidáno 1 hm. % vzorku FD a ke vzorku C byly přidány 2 hm. % silikonového surfaktantu použitého ve standardní receptuře. Vzorek D obsahoval kromě 10 hm. % hexanu 1 hm. % FD a 2 % silikonového surfaktantu. Z důvodu příliš vysokého zákalu vzorků byly před měřením zředěny ještě 5x vodou tak, aby emulze byla měřitelná metodou DLS. Emulze obsahující pouze hexan byla nestabilní, kapičky hexanu se shlukovaly do větších celků, směs se rozdělila na 2 nemísitelné fáze a stanovení částic v emulzi by nemělo vypovídající hodnotu. Velikost částic v emulzích B, C a D stanovená metodou DLS je uvedena v tabulce 4. Na získané výsledky je však třeba pohlížet kriticky. Je pravděpodobné, že silikonový surfaktant (siloxan s polyetherovým řetězcem, který není určen pro aplikace ve vodném prostředí) tvořil ve vodném prostředí micely. Jejich velikost se poté promítla do stanovení velikosti částic v emulzi a výsledky jsou proto zkreslené. Na druhou stranu už jen fakt, že samotný přídavek vzorku FD do směsi hexan-voda napomohl vytvoření stabilní emulze, značí, že působí jako povrchově aktivní látka (a pravděpodobně pak i v PU reakčním systému). Z výsledků stanovených DLS tímto způsobem však nelze porovnávat jeho aktivitu vůči běžně používanému silikonovému surfaktantu.

Tabulka 4: Výsledky DLS stanovení velikosti částic v emulzi

Vzorek	Složení	velikost částic v emulzi (μm)
A	hexan + voda	-
B	hexan + FD + voda	103,5
C	hexan + siloxan + voda	206,8
D	hexan + FD + siloxan + voda	143,5

4.4.4. Měření tepelné vodivosti pěny s aditivací FD

Měření tepelné vodivosti bylo provedeno u vzorku s aditivací 0,81 % FD, kde bylo pozorováno zjemnění struktury pěny. Naměřené hodnoty spolu s tepelnou vodivostí standardu jsou uvedeny v tabulce 5 na následující straně. Pro srovnání jsou zde uvedeny hodnoty naměřené bezprostředně po přípravě vzorku (max. 24h) a hodnoty naměřené po 9 měsících stárnutí materiálu. Nárůst tepelné vodivosti je patrný u obou vzorků a je způsoben patrně difúzí pentanu ven z pěny a jeho nahrazení vzduchem, který má vyšší tepelnou vodivost. Je třeba si však uvědomit, že měření bylo provedeno na kelímkových vzorcích pěny. U těchto vzorků probíhá difúze pravděpodobně jednodušeji než v průmyslově vyráběných sendvičových panelech s plechovým opláštěním a zvýšení tepelné vodivosti je proto rychlejší a výraznější.

Tabulka 5: Tepelná vodivost pěny s přidavkem 0,81 % FD ve srovnání se standardem. Hodnota tepelné vodivosti I byla měřena bezprostředně po napěnění, hodnota tepelné vodivosti II pak po 9 měsících stárnutí materiálu.

Vzorek	Tepelná vodivost I ($W \cdot m \cdot K^{-1}$)	Tepelná vodivost II ($W \cdot m \cdot K^{-1}$)
Standard	0,02	0,027
FD 0,81 %	0,018	0,026

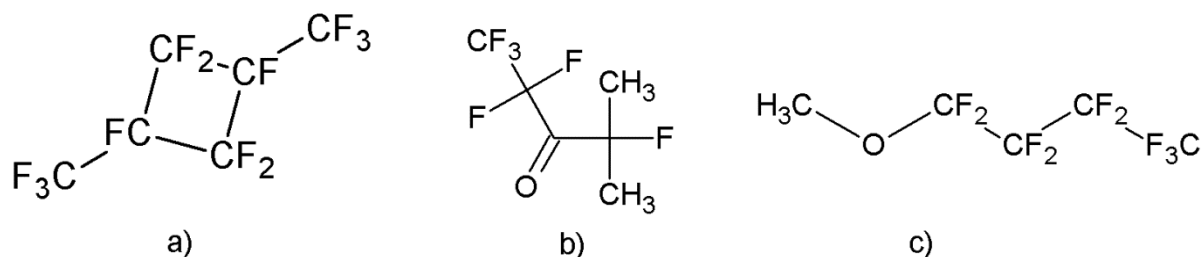
4.4.5. Vliv vybraných aditiv na vlastnosti pěny

Dalším možným vysvětlením účinku FD je princip podobný jako měl tetramethylsilan v experimentech popsáných v článku (32). Tetramethylsilan zde vykazoval nukleační účinky, které autoři vysvětlili vlivem dutin na rozhraní fází mezi tetramethylsilanu a polyolu. Podobné vlastnosti jako tetramethylsilan má i vzorek FD. Bohužel obě látky jsou díky velmi vysoké ceně (FD 30 – 40 \$/kg, tetramethylsilan až stovky dolarů za kilogram) v produkci stavebních izolačních pěn prakticky nevyužitelné (60) (43). Pro ověření mechanismu účinku vzorku FD a návrhu vhodné alternativy byly vybírány vzorky komerčně dostupných látek, které byly přidávány do PU reakční směsi stejným způsobem jako vzorek FD v koncentracích 0,27; 0,81 a 2,43 %. Byly zvoleny dva komerčně dostupné fluorované surfaktanty – fluorovaný polyether diol (vzorek 1) a amoniová sůl fluorovaného polyetheru (vzorek 2). Chemická struktura těchto vzorků je znázorněna na OBRAZKU. Tyto povrchově aktivní látky jsou používány v průmyslu barev. Zde byl sledován jejich účinek na PU-PIR pěnu. Vzorky 3 a 4 jsou látky s chemickou strukturou podobnou vzorku FD. Vzorek 3 je perfluorovaný ether používaný jako speciální rozpouštědlo. Vzorek 4 je perfluorovaný keton, hasící kapalina pro aplikace na elektroniku. Látky pro vzorky 3 a 4 byly vybrány především proto, že jsou svými chemickými i fyzikálními vlastnostmi velmi podobné FD a mohly by tak potvrdit účinek nízkomolekulárních perfluorovaných sloučenin na strukturu PU-PIR pěny. Dále byl sledován účinek oktamethylcyclotetrasiloxanu (vzorek 5), butylakrylátu (vzorek 6) a hexanu (vzorek 7). Poslední tři jmenované vzorky jsou obtížně rozpustné v polyolu a po promíchání tvoří emulzi, která by mohla podpořit nukleaci na rozhraní nemísitelných fází. Fyzikální vlastnosti vybraných vzorků jsou uvedeny v tabulce 6.

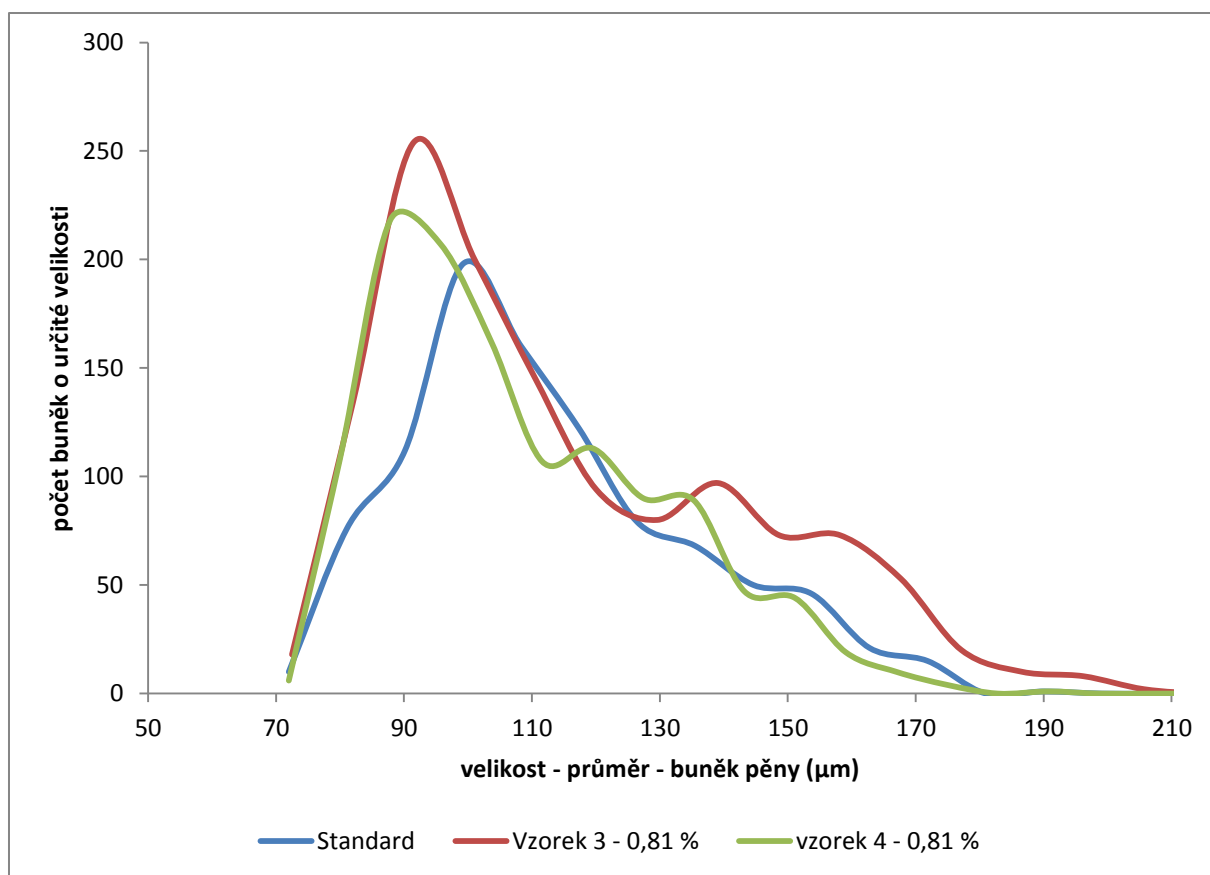
Tabulka 6: Fyzikální vlastnosti vzorků vybraných aditiv

Vzorek	Chemická struktura aditiva	Bod varu ($^{\circ}C$)	Hustota ($g \cdot cm^{-3}$)	Povrchové napětí ($mN \cdot m^{-1}$)
1	Fluorovaný polyethylether	-	0,92	24
2	Amoniová sůl fluorovaného polyetheru	-	0,84	28
3	Perfluorovaný keton	49	1,5	-
4	Perfluorovaný ether	61	1,6	-
5	Oktamethylcyclotetrasiloxan	175	9,6	18,4
6	Butylakrylát	147	0,89	25,6
7	Hexan	69	0,65	18,4

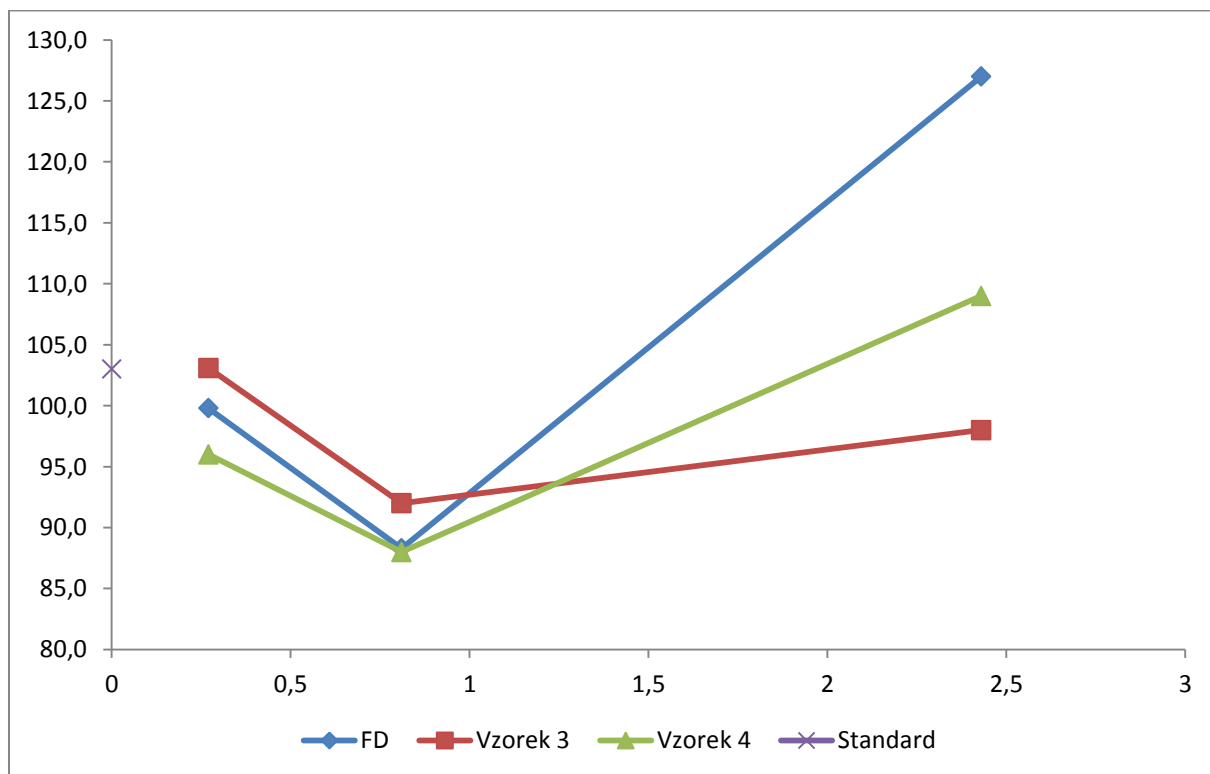
Velikost buněk pěny stanovená pomocí obrazové analýzy je uvedena v tabulce 7 na následující straně. Pozitivních výsledků, tedy dosažení jemnější struktury pěny, bylo dosaženo přidáním vzorků 3 a 4 v koncentraci 0,81 % vzhledem k polyolu. Graf distribuce velikosti pórů pěny, zjištěný obrazovou analýzou vzhledem ke vzorku standardu je uveden na obrázku 42. Účinek těchto dvou vzorků je srovnatelný s účinkem FD. Vzhledem k tomu, že vzorky mají podobnou chemickou strukturu i fyzikální vlastnosti (nízkomolekulární látky s perfluorovanou částí řetězce), lze předpokládat, že i mechanismus jejich působení bude stejný. FD a vzorky 3 a 4 působí pravděpodobně jako povrchově aktivní látky. Díky unikátním vlastnostem perfluorovaných sloučenin mohou napomáhat dokonalejší distribuci pentanu v reakční směsi, což vede k jemnější struktuře (menší velikosti buněk) pěny. Nejlepší vlastnosti vykazovaly pěny s 0,81 % aditiva v reakčním systému. Při obsahu aditiva 0,27 % nebyla pozorována výraznější změna oproti standardu. Naopak při 2,43 % už byla průměrná velikost buněk vyšší – viz graf na obrázku 43. Fluorované surfaktanty (vzorek 1 a 2) jsou primárně určeny pro aplikace v nátěrových hmotách. V PU-PIR pěně pravděpodobně vedly k menší stabilitě vznikajících zárodků bublin. Jejich růst nebyl zastaven, spojovaly se do větších celků, a proto vzrostla průměrná velikost buněk pěny.



Obrázek 41: Chemické struktury fluorovaných vzorků. a) vzorek FD, b) vzorek 3, c) vzorek 4



Obrázek 42: Distribuce velikosti částic vzorků 3 a 4 v koncentraci 0,81 %



Obrázek 43: Závislost velikosti buněk pěny na množství aditiv FD, vzorku 3 a 4

Hexan je v používaném polyolu stejně málo rozpustný jako pentan. Pokud by princip fungování FD (potažmo vzorku 3 a 4) spočíval v nukleaci na rozhraní 2 nemísitelných fází, jak bylo zmíněno dříve, hexan, který má vyšší bod varu než pentan, by taktéž přinesl do systému nukleační centra. Nicméně tento princip nebyl experimentálně potvrzen. Funkce FD a vzorků 3 a 4 tedy pravděpodobně souvisí i s jejich povrchovou aktivitou. Na podobném principu mohl působit i oktamethylcyclotetrasiloxan. Je nemísitelný v reakčním systému navíc může působit i jako povrchově aktivní látka. Ani oktamethylcyclotetrasiloxan však nevedl k jemnější struktuře pěny. Na rozdíl od perfluorovaných vzorků má však vyšší bod varu a není těkavý. Tuto vlastnost splňuje butylakrylát, který však taktéž neovlivnil vlastnosti pěny. Všechny výsledky stanovení průměrné velikosti buněk pěny v závislosti na množství aditiv jsou uvedeny v tabulce 7. Perfluorované sloučeniny jsou v tomto směru zcela unikátní. Jejich povrchová aktivita je nejvyšší ze známých látek. Bohužel jejich cena je pro využití v průmyslu stavebních izolačních pěn velmi vysoká.

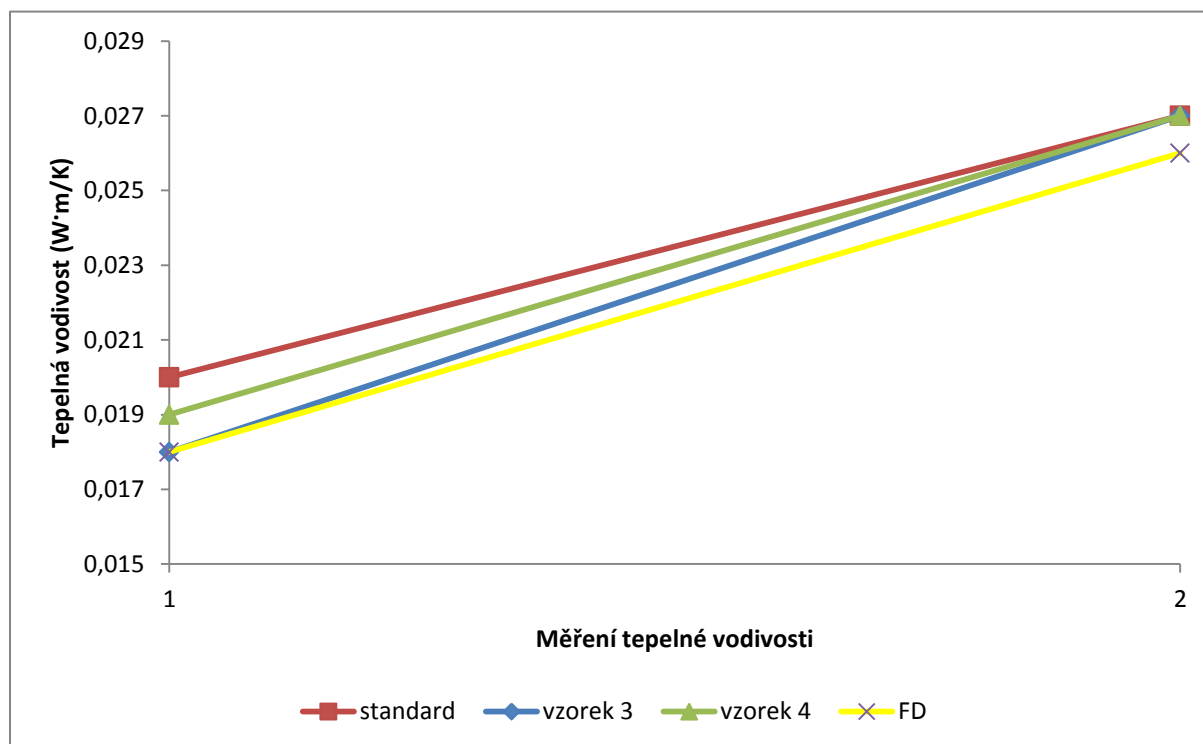
Tabulka 7: Velikost buněk pěny v závislosti na množství přidávaných aditiv

Vzorek	Koncentrace vzorku (hm. % vzhledem k polyolu)	velikost buněk (aritmetický průměr) (μm)	velikost buněk (modus) (μm)
Standard	---	116,5	103,0
Vzorek 1	0,27	114,8	102,1
	0,81	122,6	108,6
	2,43	118,9	106,5
Vzorek 2	0,27	111,8	100,2
	0,81	113,2	98
	2,43	271,3	168,9
Vzorek3	0,27	110,9	103,1
	0,81	112,2	92
	2,43	119,7	93
Vzorek 4	0,27	120	96
	0,81	113,2	88
	2,43	126,4	109
Vzorek 5	0,27	110,3	97,2
	0,81	111	98,1
	2,43	119,6	106,8
Vzorek 6	2,43	117,5	105,2
Vzorek 7	0,27	125,8	110,1
	0,81	121,5	109,8
	2,43	123,7	109,4

Tepelná vodivost vzorků 3 a 4 byla měřena stejným způsobem jako v případě standardu a vzorku s aditivací FD. Tepelná vodivost byla opět změřena cca 24 hodin po napěnění a pěny staré 9 měsíců. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8 a znázorněny v grafu na obrázku 44. Také v případě vzorků 3 a 4 je pozorován nárůst tepelné vodivosti pěny spolu s jejím stářím, způsobenou pravděpodobně difúzí pentanu a vzduchu.

Tabulka 8: Tabulka výsledků měření tepelné vodivosti vzorků 3 a 4. Měření 1 bylo provedeno 24 hodin po napěnění, měření 2 potom po 9 měsících stárnutí

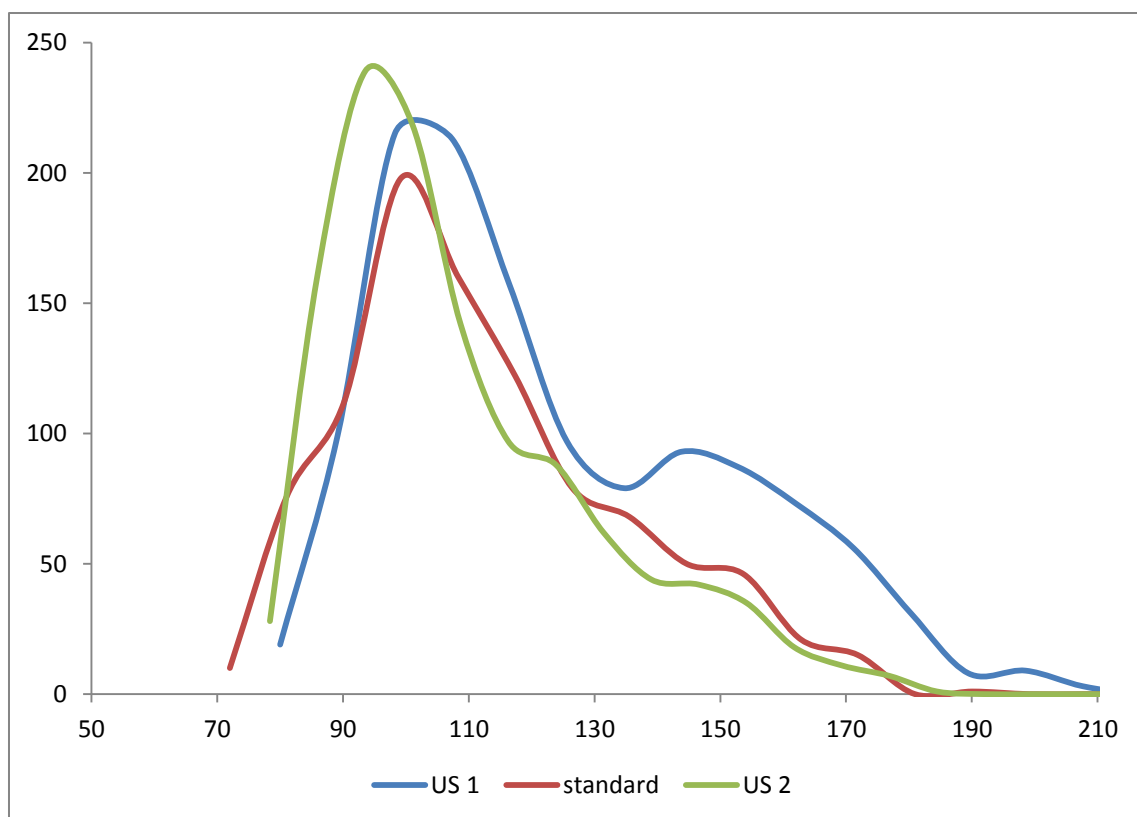
Vzorek	Tepelná vodivost I ($W \cdot m \cdot K^{-1}$)	Tepelná vodivost II ($W \cdot m \cdot K^{-1}$)
Standard	0,02	0,027
Vzorek 3	0,018	0,027
Vzorek 4	0,019	0,027



Obrázek 44: Tepelná vodivost vzorků pěny s přidavkem vzorků 3 a 4 v závislosti na jejím stáří. Měření 1 bylo provedeno 24 hodin po napěnění, měření 2 potom po 9 měsících stárnutí. Pro srovnání je v grafu uvedena i tepelná vodivost pěny s přidavkem FD. Všechna aditiva byla přidána v koncentraci 0,81 %.

4.4.6. Vliv ultrazvukového míchání na vlastnosti pěny

Účinek sledovaných aditiv naznačuje, že zásadní pro zjemnění struktury pěny je dokonalá distribuce pentanu v reakční směsi. Fluorované sloučeniny (FD, vzorek 3, vzorek 4) působí jako povrchově aktivní látky a distribuci pentanu napomáhají. Další možnou cestou k dosažení menších částic pentanu v prostředí polyolu by mohlo být využití ultrazvukového vlnění během míchání směsi. Pentan je přidáván do polyolu, ve kterém je velmi obtížně mísitelný – tvoří emulzi. Ultrazvukové vlnění napomáhá zmenšení velikosti částic v emulzi. Nabízí se tedy zajímavé spojení obou metod – využití ultrazvuku pro míchání směsi polyol – pentan během přípravy PU pěn, což ovšem dosud není nikde v literatuře popsáno.



Obrázek 45: Distribuce velikosti buněk pěny připravené s použitím ultrazvukového míchání surovin ve srovnání se standardem

V práci byla využita titanová sonda a výkon ultrazvuku byl nastaven na 100 W. Přístroj si vždy automaticky nastavil frekvenci, tak aby vzhledem k charakteru vzorku byl účinek co největší. Amplituda byla nastavena na 70 % výkonu, což je téměř maximální možná vzhledem k možnostem přístroje. Do postupu přípravy kelímkových testů byl zařazen ultrazvuk do kroku 2, tedy před přimícháním pentanu a MDI – pro sledování vlivu míchání surovin. Směs polyolu s aditivy v kádince byla podrobena přímému působení ultrazvuku až do vyčerení mléčně zakalené směsi. Během působení ultrazvuku se směs zahřála cca na 60 °C. Po vychladnutí směsi byla směs smíchána s pentanem a MDI podle standardní receptury pro kelímkové vzorky. Připravená změna byla poté podrobena mikroskopické analýze a zjištěna její tepelná vodivost. V grafu na obrázku 45 nahoře je znázorněna distribuce velikostí buněk pěny tohoto vzorku (US 1) ve srovnání se standardem a vzorkem US 2.

Dále bylo ultrazvukového vlnění (stejně parametry) využito pro míchání pentanu do směsi polyolu a ostatních aditiv (ultrazvuk v kroku 2 před smícháním s MDI). Z důvodu zahřívání směsi během působení ultrazvuku a nízkému bodu varu pentanu byla směs chlazená v ledové lázni a ultrazvukem bylo působeno v režimu 1 s zapnuto 1 s vypnuto a to po dobu 10 minut. Tento režim se ukázal být při daných podmínkách optimální z hlediska zabránění unikání pentanu a současně pozorovatelného promíchávání směsi. Výsledky v grafu na obrázku 45 ukazují, že pouhé míchání směsi nevedlo k jemnější struktuře pěny. Mícháním směsi s pentanem bylo dosaženo menších buněk pěny. Změny ve struktuře materiálu se projeví i na tepelné vodivosti pěny, což je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9: Průměrná velikost buněk a tepelná vodivost pěny připravené s využitím ultrazvuku

Vzorek	velikost buněk (aritmetický průměr) (μm)	velikost buněk (modus) (μm)	tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$)
Standard	116,5	103,0	0,020
US 1	128,8	101,2	0,020
US 2	113,4	93,5	0,020

4.5. Shrnutí výsledků a jejich zhodnocení

Původní převzatá informace, že vzorek FD snižuje tepelnou vodivost PU-PIR pěny zjemněním její struktury byla potvrzena analýzou mikroskopických snímků a měřením tepelné vodivosti připravených kelímkových vzorků pěny. Stejný vliv byl pozorován také u vzorků 3 a 4, které jsou chemicky velmi podobné vzorku FD – nízkomolekulární perfluorované sloučeniny. Účinek těchto látek pravděpodobně souvisí s unikátními vlastnostmi perfluorovaných látek, zejména s jejich velmi vysokou povrchovou aktivitou. Povrchová aktivita FD byla potvrzena měřením DLS emulze hexanu ve vodě.

Při působení ultrazvukem na směs polyolu s aditivou a pentanem došlo taktéž ke zmenšení buněk pěny. Tepelná vodivost těchto vzorků však byla prakticky stejná jako tepelná vodivost standardu. S přihlédnutím k bodu varu perfluorovaných sloučenin a jejich vysoké těkavosti je pravděpodobné, že se během exotermní reakce odpaří a jsou obsaženy v uzavřených buňkách pěny. Vzhledem k obecně nízké tepelné vodivosti perfluorovaných sloučenin je možné, že pokles tepelné vodivosti je způsoben i jejich určitým podílem v napěňovacím médiu.

Tepelná vodivost materiálu s velikostí buněk kolem $100\ \mu\text{m}$ nemusí být už závislá na jejich dalším zmenšení. Velikost buněk pěny ovlivňuje jen jednu ze složek celkové tepelné vodivosti materiálu – viz graf na obrázku 18. Další zmenšování buněk v těchto rozměrech již neovlivňuje izolační vlastnosti materiálu tolik, jako je tomu v pěnách s většími póry. Cestou k dalšímu zlepšení je proto spíše najít další možnosti ke zlepšení izolačních vlastností pěny v dalších složkách celkové tepelné vodivosti – tepelné vodivosti nadouvadla a tepelné vodivosti vlastní struktury materiálu.

5 NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Pro hlubší zkoumání vlivu ultrazvukového míchání na vlastnosti PU-PIR by bylo nutné využít aparaturu (patrně průtokovou), kde by bylo možné držet pentan v polyolu pod tlakem. Tyto podmínky by se pak lépe podobaly skutečným podmínkám ve výrobě. Navíc by zde pentan během působení ultrazvuku neunikal z reakční směsi. Směs by se nemusela chladit, čímž by se nezvýšila její viskozita a ultrazvuk by měl lepší účinnost. Sestavení takové aparatury by však bylo velmi náročné z hlediska bezpečnosti. Pentan je hořlavina a jeho použití pod tlakem nese riziko výbuchu. Díky viskozitě polyolu musí být pentan aplikován přímo (nikoli přes lázeň s médiem), aby byl přenos vlnění co nejúčinnější. V aparatuře vlastní konstrukce by se pravděpodobně dalo jen obtížně vyhnout riziku přeskóčení jiskry a následné explozi zařízení.

Bylo ověřeno, že přidání nízkomolekulárních perfluorovaných látek do reakční směsi PU-PIR pěny vede ke zjemnění její struktury a snížení tepelné vodivosti. Zajímavé je zjištění, že celková tepelná vodivost pěnového materiálu není tak markantně ovlivněna velikostí buněk. Pro další zlepšení tepelně izolačních vlastností tvrdých PU-PIR se nabízí jiné cesty k dosažení mnohem výraznějšího snížení tepelné vodivosti. Jedná se o vlastní PU-PIR (chemické složení) a napěňovací médium. Chemické složení a struktura pěny ovlivňuje i její mechanické vlastnosti a změny v tomto směru by byly jen těžce realizovatelné. Izolační vlastnosti PU pěn jsou však z 65 – 80 % ovlivněny tepelnou vodivostí napěňovacího média. Snaha by se tak mohla spíše upřít k hledání nadouvadla s nižší tepelnou vodivostí než pentan. Takové vlastnosti mají dnes už zakázané freony ale i nízkomolekulární perfluorované sloučeniny, což je pravděpodobně i jeden z důvodů, proč snižují tepelnou vodivost pěny. Bohužel cena perfluorovaných látek je díky náročnosti jejich výroby velmi vysoká a v současné době je není možné v izolačních pěnách průmyslově využívat. Výzkum by se tedy mohl zaměřit na levnější možnosti výroby nízkomolekulárních perfluorovaných sloučenin.

6 ZÁVĚR

Tvrdé PU-PIR pěny jsou jedním z nejlepších tepelněizolačních materiálů. Jejich tepelná vodivost závisí na volbě vstupních surovin, struktuře materiálu (velikostí pórů) a tepelné vodivosti napěňovacího média. Strukturu materiálu lze ovlivnit efektivitou nukleace a stabilizace zárodků bublin vznikajících během růstu pěny. Oba tyto procesy je možné ovlivnit povrchově aktivními látkami. Surfactanty snižují energetickou bariéru pro vnik zárodku bubliny a zpočátku usnadňují její růst. Při dosažení určité velikosti však jejich koncentrace ve stěně bubliny poklesne, zvýší se povrchové napětí a růst bubliny se zastaví, aniž by došlo k prasknutí bubliny nebo jejich spojování do větších celků. Povrchově aktivní látky také napomáhají důkladnější distribuci pentanu v reakční směsi. Princip fungování vzorku FD, který z dříve neznámého důvodu snižoval tepelnou vodivost PU-PIR pěn z produkce Kingspan a.s. V experimentální části práce byla schopnost snížit průměrnou velikost buněk pěny a tím i její tepelnou vodivost potvrzena i u dalších fluorovaných nízkomolekulárních sloučenin. Tento poznatek není nikde dříve v literatuře zmíněn. Struktura pěny byla sledována optickou mikroskopií s následnou obrazovou analýzou snímků a byla měřena i tepelná vodivost vybraných vzorků pěny. Vlastnosti a schopnost účinku fluorovaných sloučenin jsou díky C-F vazbě zcela unikátní. Bohužel jejich cena je v současné době velmi vysoká a vylučuje jejich využití v průmyslu PU-PIR stavebních izolací. Jelikož je pro kvalitu pěny zásadní i dobrá distribuce pentanu v emulzi v prostředí polyolu, byl sledován i vliv ultrazvukového míchání těchto surovin na strukturu PU-PIR materiálu. Byla optimalizována metoda míchání směsi pentanu v polyolu ultrazvukem za snížené teploty, přičemž i v tomto případě nebylo snížení průměrné velikosti pórů pěny a tepelné vodivosti tak výrazné jako použitím fluorovaných aditiv. Ty patrně snižují tepelnou vodivost i svou přítomností v napěňovacím médiu. Z hlediska dalších možností zlepšení tepelně izolačních vlastností PU-PIR pěn se nabízí zaměření výzkumu na hledání nadouvadla s nižší tepelnou vodivostí, potažmo na levné způsoby výroby nízkomolekulárních fluorovaných látek.

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: Schéma základní reakce vzniku polyurethanů.....	9
Obrázek 2: Schéma výroby MDI.....	10
Obrázek 3: Zjednodušené schéma isokyanurátové struktury	10
Obrázek 4: Schéma výroby polyetherových polyolů	11
Obrázek 5: Schéma polykondenzační reakce při výrobě polyesterových polyolů.....	12
Obrázek 6: Schéma výroby polyesterových polyolů glykolýzou PETP odpadu	12
Obrázek 7: Katalyzátory PU-PIR pěnových systému	13
Obrázek 8: Schéma exotermní reakce isokyanátu s vodou za vzniku CO ₂	13
Obrázek 9: Nukleace bubliny na povrchu heterogenní částice	17
Obrázek 10: Gibbsův-Plateauův kanálek	17
Obrázek 11: Marangoniho efekt.....	18
Obrázek 12: Závislost povrchového napětí směsi na koncentraci surfaktantu	19
Obrázek 13: Závislost velikosti buněk pěny na koncentraci surfaktantui.....	19
Obrázek 14: Typická struktura silikonového surfaktantu surfaktantu	20
Obrázek 15: Závislost velikosti buněk pěny na koncentraci aditiv.....	22
Obrázek 16: Srovnání účinku povrchově aktivních látek na povrchové napětí	23
Obrázek 17: Poměr vlivu jednotlivých složek na celkovou tepelnou vodivost pěnového materiálu v závislosti na hustotě.	25
Obrázek 18: Závislost tepelné vodivosti PU pěny napěněné fluorovaným nadouvadlem na stáří	26
Obrázek 19: Závislost tepelné vodivosti pěny napěněné chemicky CO ₂ na stáří.....	27
Obrázek 20: Změny v koncentraci nadouvadla uvnitř buněk PU pěny.....	27
Obrázek 21: Vzdělání tepelné vodivosti PU různých pěn v závislosti na čase.....	28
Obrázek 22: Závislost tepelné vodivosti tvrdých PU pěn napěněných různými nadouvadly na velikosti buněk	29
Obrázek 23: Schéma průběhu hoření PU materiálu	30
Obrázek 24: Schéma typické výrobní linky pro produkci sendvičových panelů.....	31

Obrázek 25: Grafické znázornění typické závislosti výšky vzorku pěny na čase.....	32
Obrázek 26: Schéma míchací hlavy	33
Obrázek 27: Obvyklé laboratorní ultrazvukové přístroje.....	35
Obrázek 28: Obvykle používané tvary hrotů ultrazvukových sond	36
Obrázek 29: Tvary nádob pro ultrazvukové sondy	36
Obrázek 30: Průtočný systém pro využití ultrazvuku v průmyslovém měřítku.....	37
Obrázek 31: Fotografie znázorňující vliv ultrazvuku na kvalitu pěny	39
Obrázek 32: Schéma přípravy kelímkových testů pěny	41
Obrázek 33: Schéma přístroje pro měření tepelné vodivosti deskových vzorků	42
Obrázek 34: Schéma přístroje pro měření tepelné vodivosti pomocí vpichovací sondy	43
Obrázek 35: Mikroskopický snímek standardu pěny	44
Obrázek 36: Snímek standardu upravený pro výpočet velikosti buněk pěny	44
Obrázek 37: Vzorek pěny s přidavkem FD v koncentraci	45
Obrázek 38: Snímek vzorku pěny s FD upravený pro obrazovou analýzu	45
Obrázek 39: Graf distribuce velikosti buněk pěny standardu	46
Obrázek 40: FTIR spektra vzorků pěn.	47
Obrázek 41: Chemické struktury fluorovaných vzorků	50
Obrázek 42: Distribuce velikosti částic vzorků 3 a 4 v koncentraci 0,81 %.....	51
Obrázek 43: Závislost velikosti buněk pěny na množství aditiv FD, vzorku 3 a 4.....	51
Obrázek 44: Tepelná vodivost při stárnutí vzorků pěny s přidavkem vzorků 3 a 4.....	53
Obrázek 45: Distribuce velikosti buněk pěny připravené s použitím ultrazvuku	54

Tabulka 1: Tabulka komerčně používaných nadouvaděl	15
Tabulka 2: Tabulka parametrů ultrazvukového vlnění pro různé aplikace	34
Tabulka 3: Velikost buněk vzorků pěny s aditivací FD	46
Tabulka 4: Výsledky DLS stanovení velikosti částic v emulzi.....	48
Tabulka 5: Tepelná vodivost pěny s přídavkem 0,81 % FD	49
Tabulka 6: Fyzikální vlastnosti vzorků vybraných aditiv	49
Tabulka 7: Velikost buněk pěny v závislosti na množství přidaných aditiv	52
Tabulka 8: Tabulka výsledků měření tepelné vodivosti vzorků 3 a 4.....	53
Tabulka 9: Průměrná velikost buněk a tepelná vodivost pěny připravené s ultrazvukem	55

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PU	Polyurethan
PIR	Polyisokyanurát
FD	Hexafluoropropylen dimer
TDI	Toluendiisokyanát
PETP	Polyethylentereftalát
DABCO	1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan
CFC 11 (R 11)	Monofluorotrichlormethan
CFC 12 (R12)	Difluorodichlormethan
BP	Bod varu
MW	Molekulová hmotnost
λ	Tepelná vodivost
IR	Infračervená spektroskopie
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
FTIR	Fourierova transformace
ATR	Attenuated total reflection (metoda měření FTIR)
DLS	Dynamic light scattering
US	Ultrazvuk

SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

1. **Wirpsza, Z.** *Polyurethanes - Chemistry, Technology and Application*. Warsaw : Ellis Horwood, 1993.
2. ASHIDA, Kaneyoshi. *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. Boca Raton: Taylor, 2006, 153 s. ISBN 15-871-6159-1
3. OERTEL, Guenter. *Polyurethane Handbook*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 1993, 688 s. ISBN 15-699-0157-0
4. DOMINGUEZ-ROSADO, E., J.J. LIGGAT, SNAPE, COLIN, B. ELING a J. PICHTEL. Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol. *Polymer Degradation and Stability*. 2002
5. PARK, Dong Hyup, Gun Pyo PARK, Sung Hyun KIM a Woo Nyon KIM. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams. *Macromolecular*.
6. VITKAUSKIENĖ, Irena, Ričardas MAKUŠKA, Uldis STIRNA a Ugis CABULIS. Thermal Properties of Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Based on Poly(ethylene terephthalate) Waste. *Materials Science*. 2011-09-16, vol. 17, issue 3
7. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 354 s. ISBN 80-708-0241-3.
8. RANDALL, David. *The polyurethanes book*. Michigan: John Wiley and Sons, 2002, 477 s. ISBN 04-708-5041-8
9. VITAR, Walter. *Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos* [online]. 2002 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://www.poliuretanos.com.br/>
10. CHATTOPADHYAY, D.K. a Dean C. WEBSTER. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009, roč. 34, č. 10, s. 1068-1133.
11. VITAR, Walter. *Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos* [online]. 2002 [cit. 2012-03-].
12. PATEL, J. B., M. R. PATEL a V. K. SINHA. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, roč. 80, č. 1. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.0.0141-3910>.
13. PETOPUR GmbH. *Petopur, Inovation for Everyone* [online]. 2008 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <http://www.petopur.de/pages/de/>
14. VITKAUSKIENĖ, Irena a Ričardas MAKUŠKA. Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. *Chemija*. 2008, roč. 19, č. 2, s. 29–34.

15. MOMENTIVE. *Fomrez Fomrez Brochure - Kinetic study of organotin*. 2012.
16. WU, Jhy-Wen, Wen-Fa SUNG a Hsin-Sen CHU. Thermal conductivity of polyurethane foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1999, roč. 42, č. 12.
17. JARFELT, Ulft a Olle RAMNÄS. Thermal conductivity of polyurethane foam - best performance. In: *10th International Symposium on District Heating and Cooling*. Göteborg, Sweden: Department of Building Technology, 2006, sektion 6a.
18. ARAULLO-MCADAMS,, Carina, John CANADAY a Kelly BROWN. *Polyol containing glycol adduct for use in producing rigid polyurethane foams* [patent]. United States. B2, US 6,710,095. Uděleno 23. 3. 2004.
19. GRIMMINGER, J. a K. MUHA. Silicone Surfactants for Pentane Blown Rigid Foam. *Journal of Cellular Plastics*. 1995, č. 31.
20. BRUJAN, Emil-Alexandru. *Cavitation in non-Newtonian fluids with biomedical and bioengineering applications*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. ISBN 978-364-2153-433.
21. WONG, Anson, Yanting GUO a Chul B. PARK. Fundamental mechanisms of cell nucleation in polypropylene foaming with supercritical carbon dioxide—Effects of extensional stresses and crystals. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2013, vol. 79, s. 142-151.
22. *Blowing Agents and Foaming Processes 2006*. Munich, Germany, 2006.
23. BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/main.copyright.html
24. SZYCHER, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor, 2013, xvii, 1126 p. ISBN 14-398-3958-1.
25. LIM, H. Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams. *EXPRESS Polymer Letters*. 2008-03-03, vol. 2, issue 3, s. 194-200.
26. MI-SUN ;, Han,, Choi, SEOK-JIN ;, Kim, JI-MUN ;, Kim, YOUN-HEE ; KIM, WOO-NYON ; LEE, a Heon-Sang ; SUNG, JOON-YONG. Effects of Silicone Surfactant on the Cell Size and Thermal Conductivity of Rigid Polyurethane Foams by Environmentally Friendly Blowing Agents. *Macromolecular research*. 2009, roč. 17, č. 1.
27. WIDYA, Tomy a Christopher MACOSKO. Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2005-11-1, vol. 44, issue 6, s. 897-908.
28. SAHA, M.C., Md.E. KABIR a S. JEELANI. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, roč. 479, 1-2, s. 213-222.

29. KIM, Youn Hee, Seok Jin CHOI, Ji Mun KIM, Mi Sun HAN, Woo Nyon KIM a Kyu Tae BANG. Effects of organoclay on the thermal insulating properties of rigid polyurethane poams blown by environmentally friendly blowing agents. *Macromolecular Research*. 2007, roč. 15, č. 7, s. 676-681.
30. ZEBARJAD, Seyed Abdolkarim, Seyed Abdolkarim SAJJADI a Iman RAOOFIAN. Effect of nano size TiO₂ on morphology of Polyurethane/TiO₂ nanocomposites. In: *2nd International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites*. Mashhad, Iran: Ferdowsi University of Mashhad, Ferdowsi University of Mashhad, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, 2010
31. BOINOWITZ. Nanoparticles for the production of polyurethane foam [patent]. US Patent Application Publication, US 2006/0178443 A1. Uděleno 10.8.2006.
32. KANG, Ji Woung et al. Effects of nucleating agents on the morphological, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foams. *Macromolecular Research*. 2011, roč. 17, č. 11.
33. FARN, Richard J. Surfactant Manufacturers. *Chemistry and Technology of Surfactants*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2006-03-06, s. 300.
34. TSOLER, Uri. Handbook of detergents. New York: M. Dekker, c1999-c2009. ISBN 9780824714178.
35. LEHMLER, Hans-Joachim Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants. *Chemosphere*. 2005, roč. 58, č. 11.
36. STEFFEN, Schellenberger, Pahnke, JÖRG, Friedrich, REINER, a Jonschker, GERHARD. High-speed fluorosurfactants. *European Coatings Journal*. 2012, č. 11.
37. KRUPERS, M. J., C. F. BARTELINK, H. J. M. GRÜNHAEUER a M. MÖLLER. Formation of rigid polyurethane foams with semi-fluorinated diblock copolymeric surfactants. *Polymer*. 1998, č. 39.
38. KIM, CHANJOONG a JAE RYOUN YOUN. ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESSING OF POLYURETHANE FOAM FOR THERMAL INSULATION. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2000-02-16, vol. 39, issue 1, s. 163-185.
39. YOUN HEE, Kim et al. Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by HFC-365mfc and Distilled Water. *J. Ind. Eng. Chem*. 2007, roč. 13, č. 17.
40. PERSSON, Camilla a Johan CLAESSEN. Prediction of the long-term insulating capacity of cyclopentane-blown polyurethane foam. *Department of Civil and Architectural Engineering / Royal Institute of Technology*. 2008, č. 44.
41. FEDERATION OF EUROPEAN RIGID POLYURETHANE FOAM ASSOCIATION. *Thermal insulation materials made of rigid polyurethane foam (PUR/PIR): Properties - Manufacture*. Brussel, 2006.
42. PASCAL - dow, Technology: A Novel Breakthrough Polyurethane Technology for Domestic Appliance Insulation.

43. osobní sdělení Kingspan.

44. HIELSCHER ULTRASONICS GMBH. *Hielscher - Ultrasound Technology* [online]. © 1999 - 2011 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <http://www.hielscher.com>

45. HIELSCHER, Thomas. ULTRASONIC PRODUCTION OF NANO-SIZE DISPERSIONS AND EMULSIONS. *Dr. Hielscher GmbH*. 2005.

46. SANTOS, Hugo Miguel, Carlos LODEIRO a Jos-Luis CAPELO-MARTNEZ. The Power of Ultrasound. *Ultrasound in Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008-11-26, s. 1.

47. CAPELO, J, M GALESIO, G FELISBERTO, C VAZ a J PESSOA. Micro-focused ultrasonic solid-liquid extraction (μ FUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept. *Talanta*. 2005-06-15, vol. 66, issue 5, s. 1272-1280.

48. PERKINS, J P. *POWER ULTRASONIC EQUIPMENT - PRACTICE AND APPLICATION*. Sonochemistry Symposium, Annual Chemical Congress, held at Warwick University, UK

49. ABISMAÏL, B, J.P CANSELIER, A.M WILHELM, H DELMAS a C GOURDON. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1999, vol. 6, 1-2, s. 75-83.

50. LEONG, T.S.H., T.J. WOOSTER, S.E. KENTISH a M. ASHOKKUMAR. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009, vol. 16, issue 6, s. 721-727.

51. GAIKWAD, S a A PANDIT. Ultrasound emulsification: Effect of ultrasonic and physicochemical properties on dispersed phase volume and droplet size. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008, vol. 15, issue 4, s. 554-563.

52. KENTISH, S., T.J. WOOSTER, M. ASHOKKUMAR, S. BALACHANDRAN, R. MAWSON a L. SIMONS. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innovative Food Science*. 2008, vol. 9, issue 2, s. 170-175.

53. TORRES-SANCHEZ, C a J.R. CORNEY. Effects of ultrasound on polymeric foam porosity. *Ultrasound Sonochem*. 2008, roč. 15, č. 4.

54. Porosity engineering of polymeric foams by localised sonication. In: [EDITORS], Antonio Calvo-Manzano. *19th International Congress on Acoustics acoustics for the 21st century: Madrid, Spain, 2-7 September 2007*. Rev. ed. Madrid, Spain: Sociedad Española de Acústica, 2007. ISBN 9788487985126.

55. PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES. *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. 2014.

56. *ImageJ, Image Processing and Analysis in Java*. 2014. Dostupné z: <http://imagej.nih.gov/ij/>.

57. Vimmrová A., Výborný J. : Building materials, ČVUT v Praze, 2001.

58. *NETZSCH* [online]. 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/home.html>

59. *Malvern Instruments* [online]. 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: <http://www.malvern.com/en/about-us/default.aspx>

60. *SIGMA - ALDRICH* [online]. 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>